

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
INSTITUTO DE FÍSICA "GLEB WATAGHIN"

**ESTUDO DA COMPOSIÇÃO DE FASES  
NOS CONTORNOS DE GRÃOS  
SUPERCONDUTORES A-15 E SUA  
INFLUÊNCIA NAS  
PROPRIEDADES DE TRANSPORTE**

Aluno: Durval Rodrigues Junior

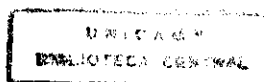
Orientador: Prof. Dr. Daltro Garcia Pinatti

*Este exemplar corresponde a redação final  
da Tese de Doutorado defendida por  
Durval Rodrigues Junior e Aprovada  
pela Comissão Julgadora em 26/03/97*  
*Daltro Garcia Pinatti*

Tese de doutorado apresentada no Instituto de Física "Gleb Wataghin" da Universidade Estadual de Campinas, como parte dos requisitos para obtenção do título de "Doutor em Ciências".

Campinas, SP

Março de 1997



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS**  
**INSTITUTO DE FÍSICA “GLEB WATAGHIN”**

**ESTUDO DA COMPOSIÇÃO DE FASES NOS CONTORNOS DE GRÃOS**  
**SUPERCONDUTORES A-15 E SUA INFLUÊNCIA NAS**  
**PROPRIEDADES DE TRANSPORTE**

Durval Rodrigues Junior

Orientador: Prof. Dr. Daltro G. Pinatti


**ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À REDAÇÃO FINAL DA TESE DE**  
**DOCTORADO DEFENDIDA POR DURVAL RODRIGUES JUNIOR E**  
**APROVADA PELA COMISSÃO JULGADORA EM 26/03/97.**

  
**PROF. DR. DALTRO GARCIA PINATTI**  
**ORIENTADOR**

**PARECER DE APROVAÇÃO  
DEFESA DE TESE DE DOUTORADO DE  
DURVAL RODRIGUES JÚNIOR**

**Data: 26 / 03 / 97**

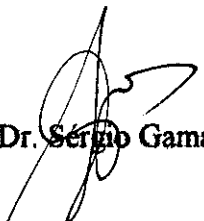
**BANCA EXAMINADORA:**

  
- Prof. Dr. Daltro Garcia Pinatti (Orientador)

  
- Profa. Dra. Cristina Bormio Nunes

  
- Prof. Dr. Ivan Guillermo Solórzano Naranjo

  
- Prof. Dr. Carlos Alberto Ribeiro

  
- Prof. Dr. Sérgio Gama

À minha esposa Rita de Cássia e meus filhos Gabriela e Rafael que me deram a  
alegria e a força para vencer mais esta etapa.

## AGRADECIMENTOS

- Ao Prof. Dr. Daltro Garcia Pinatti, pela orientação de tese e pelas valiosas discussões e amizade no decorrer do trabalho;
- Ao Dr. Simon Foner, pela orientação e amizade durante parte do trabalho experimental realizado no Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, MA, EUA;
- Ao Dr. Cornelius L.H. Thieme e ao Dr. Shahin Pourrahimi, pelas discussões sobre o trabalho experimental e grande companheirismo durante o trabalho no MIT;
- Ao Dr. Anthony J. Garratt-Reed e ao Dr. Michael Frongillo, do Materials Science Center -MIT, pelo grande auxílio no trabalho de microscopia eletrônica;
- Ao Dr. Massaki Suenaga do Brookhaven National Laboratory, Upton, EUA, pelas frutíferas discussões e interpretações dos resultados inéditos obtidos neste trabalho;
- Ao Dr. Makoto Takayasu do Plasma Fusion Center - MIT, pela obtenção de várias amostras de fios supercondutores que auxiliaram no início do trabalho experimental;
- Ao Francis Bitter National Magnet Laboratory - MIT, pela aceitação da condução de parte do presente trabalho em suas instalações;
- À Intermagnetics General Corporation, Teledyne Wah Chang Albany e Vacuumschmelze GMBH, pelas amostras que foram utilizadas no presente trabalho;
- À Supercon Inc., Shrewsbury, MA, EUA na pessoa do Dr. Kenneth DeMoranville, pelo uso de suas instalações de trefilação e produção de fios supercondutores;
- Aos amigos Carlos Y. Shigue, Maria José R. Sandim, Cristina B. Nunes e Carlos A. Baldan, pelo grande apoio;
- Ao Departamento de Engenharia de Materiais (DEMAR - FAENQUIL, Lorena) e a todo seu pessoal, que possibilitaram este trabalho;
- À Regina Horta e Maria Alice, pela grande amizade e ajuda na edição final da tese;
- Ao RHAECNPq, pelo suporte financeiro durante a estadia no Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, EUA.

## SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO	1
1.1. Motivo da Escolha do Nb <sub>3</sub> Sn	3
1.2. Distribuição e Descrição dos Capítulos da Tese	4
CAPÍTULO 2 - ASPECTOS GERAIS DOS SUPERCONDUTORES E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA SOBRE SUPERCONDUTORES A-15	6
2.1. Parâmetros Básicos dos Materiais Supercondutores	6
2.2. Materiais A15 e Nb <sub>3</sub> Sn - Uma Descrição	8
2.3. Rotas de Produção de Supercondutores de Nb <sub>3</sub> Sn	10
2.3.1. O processo do bronze	10
2.3.2. O método <i>in-situ</i>	11
2.3.3. A metalurgia do pó	11
2.3.4. O método do estanho interno	12
2.3.5. O processo ECN	12
2.3.6. O processo <i>jelly-roll</i>	13
2.3.7. O método da difusão sólido-líquido	13
2.4. Microestrutura da fase supercondutora e aprisionamento de fluxo magnético	14
2.5. A influência da deformação uniaxial nas propriedades supercondutoras	18
2.6. O Escalonamento da Curva de Força de Aprisionamento Volumétrica	20
2.7. Mecanismos de Aprisionamento de Fluxo Magnético em Supercondutores	25
2.7.1. Modelo de Dew-Hughes para aprisionamento	25
2.7.2. Modelo do aprisionamento de fluxo pela tensão de cisalhamento	28
2.7.3. Teoria de Aprisionamento Coletivo de Vórtices ( <i>Collective Pinning</i> )	30
2.8. Conclusão	36
CAPÍTULO 3 - CARACTERIZAÇÃO EXPERIMENTAL DE PROPRIEDADES DE TRANSPORTE	37
3.1. Descrição dos Materiais Analisados	37
3.1.1. Fios supercondutores comerciais produzidos pelo método do estanho interno	37
3.1.2. Fios comerciais produzidos pelo método <i>jelly-roll</i> modificado (MJR)	42
3.1.3. Fios comerciais produzidos pelo método bronze	44
3.1.4. Fios de laboratório produzidos pelo método da difusão sólido-líquido	46

3.2. Preparação das amostras para caracterização supercondutora e microscópica	48
3.3. Definição das leis de escalonamento para $j_c(b,T,e)$ e para $F_p(b,T,e)$ em $Nb_3Sn$	49
3.4. Medidas de Temperatura Crítica ( $T_c$ )	52
3.5. Medidas de Campo Magnético Crítico Superior versus Temperatura ( $B_{c2} \times T$ )	54
3.6. Medidas de Corrente Crítica versus Campo Magnético ( $I_c \times B$ )	65
3.6.1. Suporte de amostras para medidas de corrente crítica versus campo magnético	65
3.6.2. Medidas de corrente crítica versus campo magnético aplicado	71
3.7. Medidas do expoente $n$ da transição supercondutora	90
3.8. Medidas da influência da deformação uniaxial nas propriedades supercondutoras	96
3.9. Conclusão	99
 CAPÍTULO 4 - CARACTERIZAÇÃO MICROSCÓPICA DOS MATERIAIS ANALISADOS	 100
4.1. Caracterização por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	100
4.2. Caracterização por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	110
4.3. Caracterização Analítica por Microscopia Eletrônica de Varredura e Transmissão (MEVT ou STEM)	116
4.3.1. O Microscópio STEM	116
4.3.2. O Espectrômetro de Energia Dispersiva (EED)	119
4.3.3. Precauções de Análise	121
4.3.4. Artefatos gerados na preparação das amostras	122
4.3.5. Seleção dos Parâmetros Experimentais	123
4.3.6. Análise Quantitativa de Raios X (Uma Introdução sobre Caracterização Analítica)	124
4.3.6.1. Determinação de Concentrações em filmes finos	124
4.3.6.2. Determinação dos fatores $k$ sem utilização de padrões experimentais	130
4.3.6.3. Correção de Absorção	133
4.3.6.4. Correção de Fluorescência	135
4.3.6.5. Procedimentos de Correção para Análise de Filmes Finos	139
4.3.7. Medidas Experimentais usando Microscopia Eletrônica Analítica em STEM	140
4.3.7.1. Obtenção de padrões para análise	141
4.3.7.2. Análise dos padrões por microsonda	143
4.3.7.3. Preparação das amostras para MET/STEM	146
4.3.7.4. Determinação experimental dos fatores $k_{AB}$	146

4.3.7.5. Análise de composição de fases em grãos supercondutores de Nb <sub>3</sub> Sn usando-se Scanning Transmission Electron Microscope-STEM	147
4.4. Conclusão	155
CAPÍTULO 5 - DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	157
5.1. Aprisionamento de fluxo em Nb <sub>3</sub> Sn	157
5.2. Aprisionamento pelos contornos de grãos com fases normais (aprisionamento de núcleo)	159
5.3. Aprisionamento pelo cisalhamento de fluxo magnético	169
5.4. Aprisionamento pelo cisalhamento de fluxo magnético <u>nos</u> contornos de grãos	170
5.5. Análise dos dados experimentais obtidos para condutores de Nb <sub>3</sub> Sn	176
5.6. Análise dos dados experimentais utilizando-se a Teoria de Aprisionamento Coletivo Modificada (TACM)	187
5.7. Conclusão	202
CAPÍTULO 6 - FABRICAÇÃO DE FIO SUPERCONDUTOR MULTIFILAMENTAR DE (Nb,Ta) <sub>3</sub> SN PARA APLICAÇÕES EM ALTOS CAMPOS MAGNÉTICOS E ALTAS CORRENTES	203
6.1. Definição de parâmetros físicos para a produção do condutor de (Nb,Ta) <sub>3</sub> Sn	205
6.2. Metodologia de produção do condutor de (Nb,Ta) <sub>3</sub> Sn	208
6.2.1. Cálculos de produção do fio	210
6.2.2. Preparação das barras furadas de NbTa	214
6.2.3. Preparação do monofilamento de NbTa+Sn+Cu	214
6.2.4. Embutimento final do condutor	215
6.3. Tratamentos térmicos para formação da fase (Nb,Ta) <sub>3</sub> Sn	217
6.3.1. Tratamentos térmicos do fio de (Nb,Ta) <sub>3</sub> Sn com 271 filamentos	218
6.4. Propriedades de transporte do fio supercondutor de (Nb,Ta) <sub>3</sub> Sn	219
6.5. Conclusão	226
CAPÍTULO 7 - CONCLUSÕES FINAIS E TRABALHOS FUTUROS	227
7.1. Pontos Inovadores da Tese	228
7.2. Trabalhos Futuros	229



REFERÊNCIAS	232
APÊNDICE A - MÉTODOS MATEMÁTICOS UTILIZADOS NAS SIMULAÇÕES	245
A.1. Estudo de um caso real - Simulação das curvas de forças de aprisionamento $F_p$ utilizando-se a Teoria de Aprisionamento Coletivo Modificada (TACM)	249
A.2. Programa de Simulação para $F_p$ usando a teoria TACM	251

## ÍNDICE DE FIGURAS

- Fig. 2.1. Condutores de  $\text{Nb}_3\text{Sn}$  produzidos pelo processo do bronze: (a) Temperatura crítica  $T_c$  e (b)  $H_{c2}$  a 4,2 K versus conteúdo de vários dopantes; (c)  $H_{c2}$  e  $j_c$  a 20 T e 1,8 K versus o conteúdo de Ti no núcleo de Nb (Suenaga, 1981). 7
- Fig. 2.2. Densidade de corrente crítica  $j_c$  versus campo magnético aplicado  $H$  para condutores multifilamentares de NbTi,  $\text{Nb}_3\text{Sn}$ ,  $(\text{Nb}, \text{Ti})_3\text{Sn}$  e  $\text{V}_3\text{Ga}$ . As medidas foram realizadas a 4,2 K (Suenaga, 1981). 8
- Fig. 2.3. Célula unitária A15 para um composto intermetálico tipo  $\text{A}_3\text{B}$  (Ashkin *et al.*, 1978). 9
- Fig. 2.4. Campo magnético crítico superior,  $B_{c2}$ , em função da temperatura para vários supercondutores tipo II (Foner, 1970 e 1981). 9
- Fig. 2.5. Micrografia obtida por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) de uma amostra de  $\text{Nb}_3\text{Sn}$  produzida pelo método do bronze e tratada termicamente a 750 °C por 48 horas (Wu, 1983). 16
- Fig. 2.6. (a)  $F_p$  máxima em função do inverso do tamanho de grão para condutores mono e multifilamentares fabricados pelo método do bronze e para filmes fabricados por deposição com feixe de elétrons. (Suenaga, 1985b); (b) Dependência do expoente  $n$  da relação  $F_p \propto d^{-n}$  versus o inverso do diâmetro de grão para  $\text{Nb}_3\text{Sn}$  em diferentes campos magnéticos reduzidos (Küpfer *et al.*, 1988). 17
- Fig. 2.7. (a) Densidade de corrente crítica  $j_c$  como uma função da deformação uniaxial aplicada por tensão. Resultados de 8 supercondutores tipo bronze (Ekin, 1981). (b) Campo magnético crítico superior  $B_{c2}$  versus deformação intrínseca  $\epsilon_0 = \epsilon - \epsilon_m$  para diferentes materiais (Ekin, 1984). 19
- Fig. 2.8.  $F_p/F_{p\text{max}}$  versus campo magnético reduzido  $b$  para vários materiais mostrando escalonamento. (a) Fita de  $\text{Nb}_3\text{Sn}$  produzida pela GE (Haller *et al.*, 1971); (b) fio de  $(\text{Nb}, \text{Ta})_3\text{Sn}$  (Hampshire, 1985); (c) fios de NbTiTa e NbTiHf (Watanabe, 1985); (d) cerâmica de  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$  (Prischepa, 1996), neste caso  $H_{c2}$  é substituído pelo campo de irreversibilidade  $H^*$ . 22
- Fig. 2.9. (a)  $B_{c2}$  versus  $\epsilon$  para amostras de  $\text{Nb}_3\text{Sn}$ . O valor de  $\epsilon_m$  é encontrado como o valor de deformação onde  $B_{c2}$  é máximo; (b)-(d) Força de aprisionamento normalizada  $F_p/F_{p\text{max}}$  versus campo reduzido  $b$  para amostras de  $\text{Nb}_3\text{Sn}$  com vários valores de deformação intrínseca  $\epsilon_0$  e de deformação máxima  $\epsilon_m$ . As amostras exibem escalonamento em deformação (Ekin, 1980). 23
- Fig. 2.10. Superfície crítica J-B- $\epsilon$  para supercondutor comercial de  $\text{Nb}_3\text{Sn}$  em três diferentes temperaturas. A linha A-B representa o valor máximo da corrente crítica (livre de deformação) como função do campo magnético. Os pares de curvas correspondentes de cada lado da linha A-B representa a janela de deformação para projeto mecânico, que resultará em uma corrente crítica dentro da porcentagem de máximo indicada (Ekin, 1983). 25
- Fig. 2.11. Dependência de  $F_p$  com  $b$  mostrada na forma das funções  $f(b)$  obtidas por Dew-Hughes, 1974. As curvas foram normalizadas para seus valores máximos  $f_{\text{max}}$

dados pelos pontos de máximo da Tabela II.2. Os tipos de aprisionamento estão mostrados como: (a) aprisionamento tipo magnético-volume; (b) aprisionamento tipo núcleo-volume; (c) aprisionamento tipo núcleo-superfície; (d) aprisionamento tipo núcleo-ponto. 28

Fig. 2.12. Comparação da parte dependente do campo magnético reduzido da força de aprisionamento  $F_p$  quando utilizando as constantes elásticas de cisalhamento  $C_{66}$  obtidas por Labush,  $f_{Labush}$ , e por Brandt,  $f_{Brandt}$ . O comportamento de  $f_{Labush}$  é o encontrado experimentalmente. 35

Fig. 3.1. Fio supercondutor de  $(Nb,Ta)_3Sn$  com 0,73 mm de diâmetro contendo 19 sub-elementos e 4902 filamentos. Esse condutor foi produzido pela IGC. Magnificação: 100 vezes. 38

Fig. 3.2. Fio supercondutor de  $(Nb,Ta)_3Sn$  com 0,73 mm de diâmetro contendo 7 sub-elementos e 1806 filamentos. Esse condutor foi produzido pela IGC. Foto obtida em MEV com magnificação de 100 vezes. 39

Fig. 3.3. Diagrama de fases binário para o sistema CuSn (Massalski, 1986). 40

Fig. 3.4. Diagrama de fases binário para o sistema NbSn (Charlesworth *et al.*, 1970). 42

Fig. 3.5. Fio supercondutor de  $(Nb,Ti)_3Sn$  com 0,78 mm de diâmetro contendo 18 sub-elementos produzidos pelo método de *jelly-roll* modificado. Esse condutor foi produzido pela TWCA. Magnificação: 100 vezes. 44

Fig. 3.6. Fio supercondutor de  $(Nb,Ta)_3Sn$  com 1,0 mm de diâmetro contendo 10080 filamentos. Esse condutor, com código Vacryflux HNST 10000 Ta I, foi produzido utilizando-se o método do bronze pela Vacuumschmelze GMBH, da Alemanha. Magnificação: 100 vezes. 45

Fig. 3.7. Fio supercondutor de  $Nb_3Sn$  com 1,0 mm de diâmetro contendo 42 núcleos de SnCu (filamentos) com tamanho médio de 27  $\mu m$ . Esse condutor foi produzido utilizando-se o método da difusão sólido-líquido no DEMAR-FAENQUIL. Magnificação: 100 vezes. 46

Fig. 3.8. Camadas supercondutoras obtidas após tratamento térmico a 660 °C por 30 horas para o fio de  $Nb_3Sn$  produzido utilizando-se o método da difusão sólido-líquido. Magnificação: 250 vezes. 47

Fig. 3.9. Mudanças nas camadas de difusão formadas pela reação entre Nb sólido e Sn-12%atCu líquido a 690 °C. Formação de  $Nb_3Sn$  via decomposição de  $NbSn_2$  e  $Nb_6Sn_5$ . Diâmetros dos núcleos de SnCu: (a) 50  $\mu m$ , (b) 90  $\mu m$  e (c) 130  $\mu m$ . Os símbolos nas figuras representam:  $\Delta$  para  $NbSn_2$ ,  $\bullet$  para  $Nb_6Sn_5$  e O para  $Nb_3Sn$  (Yamasaki *et al.*, 1982). 48

Fig. 3.10. Suporte de amostras para medidas de corrente crítica. São mostradas a seção de montagem das 2 amostras na forma de bobinas e as conexões de corrente e voltagem. No lado esquerdo da figura são mostrados os condutores de corrente (fios de Cu esmaltado) correspondentes à região 4 do desenho do suporte de amostras, como será descrito na seção 3.6.1. 49

Fig. 3.11. Esquema instrumental utilizado nas medidas de  $T_c$ . Os sinais de voltagem são enviados para o sistema de aquisição de dados e o registrador XY. 53

- Fig. 3.12. Medida Experimental de  $T_c$  para as amostras: (a) TWCA Advanced (AH#20) e (b) IGC 19 S (AU#16). Podem ser vistas as definições dos pontos para determinação de  $T_c$  e  $\Delta\tau_c$ . 53
- Fig. 3.13. Esquema instrumental utilizado nas medidas de  $B_{c2}$  x T. Sinais de voltagem são enviados para o sistema de aquisição de dados e o registrador XY. 55
- Fig. 3.14. Medida Experimental de  $B_{c2}$  versus T para a amostra TWCA CRe1078 (A3). Pode ser vista a definição do ponto para a determinação de  $B_{c2}$ . 55
- Fig. 3.15. Campo Magnético Crítico Superior versus Temperatura para as amostras TWCA. Note os pontos obtidos a 4,2 K utilizando-se o Sistema Híbrido II. A linha contínua refere-se ao ajuste utilizando-se a equação 3.8 para a amostra A3. Pode-se notar o pobre ajuste em todo intervalo de temperatura. 56
- Fig. 3.16.  $B_{c2}$  versus T para as amostras TWCA comparando-se os ajustes obtidos para a amostra A3 com as equações 3.8, de Summers, e 3.17, da teoria microscópica de Gor'kov. Pode-se notar a ótima reprodução dos dados experimentais, em qualquer temperatura, ao usar-se a expressão de Gor'kov. 59
- Fig. 3.17.  $B_{c2}$  versus T para as amostras TWCA comparando-se os valores obtidos para a amostra A3 com os valores para as amostras TWCA Advanced (AF#6) e (AH#20) e TWCA CRe1087 Point (C1). A curva em linha sólida representa o ajuste obtido com a equação 3.17 para a amostra AF#6. 60
- Fig. 3.18.  $B_{c2}$  versus T para as amostras IGC com 19 e 7 subelementos. A linha sólida representa o ajuste obtido com a equação 3.17 para a amostra BG#26. 61
- Fig. 3.19.  $B_{c2}$  versus T para as amostras SL 640°C/75h, Vacuumschmelze BAT001 e Nb<sub>3</sub>Al P/M (amostra 2). A linha sólida representa o ajuste obtido com a equação 3.17 para a amostra Vacuumschmelze. 62
- Fig. 3.20. Comparação das curvas de  $B_{c2}$  versus T para as amostras TWCA, IGC, Vacuumschmelze, SL 640°C/75h, e Nb<sub>3</sub>Al P/M. As linhas sólidas representam os ajustes matemáticos obtidos com a equação 3.17 para as amostras SL 640°C/75h e Nb<sub>3</sub>Al P/M. 63
- Fig. 3.21. (a) Modelo utilizado para o cálculo do suporte de amostra na região refrigerada pelo hélio evaporado (Região 2); (b) Modelo utilizado para o cálculo do suporte de amostra na região suposta em hélio gasoso, acima do nível de hélio líquido (Região 3). 68
- Fig. 3.22. Suporte de amostras para medidas de corrente crítica. Os números representam: seção 1, feita com 4 barras de Cu suportando medidas de 3 amostras; seção 2, abaixo do flange e feita com fios desencapados de Cu dentro de tubos de G10; seção 3, feita com fios esmaltados de Cu. No lado esquerdo da figura é mostrado o conector para as fiações de voltagem, controle de nível de hélio e medição de temperatura na região das amostras. 71
- Fig. 3.23. Calibração do magneto tipo Bitter de Cu refrigerado a água, modelo 2U, com 2" de região de homogeneidade de campo magnético. Pode-se notar o comportamento ôhmico desse tipo de magneto. 72
- Fig. 3.24. Esquema instrumental usado nas medidas de  $I_c$  x B. Os sinais de voltagem são enviados para o sistema de aquisição de dados e o registrador XY. 72

- Fig. 3.25.  $I_c$  versus B encontrada para a amostra TWCA CRe1078 Point (A3). Podem ser vistos o ajuste matemático utilizando-se a equação 3.7 e o valor de  $B_{c2}$  experimentalmente obtido utilizando-se o Sistema Híbrido. 74
- Fig. 3.26.  $I_c^{1/2} B^{1/4}$  versus B na forma da equação 3.33 para a amostra TWCA CRe1078 Point (A3). A regressão linear para as medidas abaixo de 20 T tem correlação 0,99988, o que mostra o grande ajuste. Pode ser visto o valor de  $B_{c2}$  experimentalmente obtido utilizando-se o Sistema Híbrido. 75
- Fig. 3.27.  $j_c$  não-Cu e  $j_c$  no  $Nb_3Sn$  versus B para a amostra TWCA CRe1078 Point (A3) a 4,2 K. Novamente, pode ser visto o ponto referente a  $B_{c2}$  experimental. 76
- Fig. 3.28. Força de Aprisionamento  $F_p$  versus Campo Magnético ( $F_p \times B$ ) para a amostra TWCA CRe1078 Point (A3). A linha contínua refere-se ao ajuste utilizando-se as equações 3.9 e 3.17. Pode-se notar o ponto referente à medida experimental de  $B_{c2} = 24,3$  T. 76
- Fig. 3.29.  $I_c$  versus B encontrada para a amostra TWCA Advanced (AF#6). Podem ser vistos o ajuste matemático utilizando-se a equação 3.7 e o valor de  $B_{c2}$  experimentalmente obtido utilizando-se o Sistema Híbrido II. 77
- Fig. 3.30.  $j_c$  não-Cu e  $j_c$  no  $Nb_3Sn$  versus B para a amostra TWCA Advanced (AF#6) a 4,2 K. Novamente, pode ser visto o ponto referente a  $B_{c2}$  experimental. 78
- Fig. 3.31.  $F_p$  versus B para a amostra TWCA Advanced (AF#6). A linha contínua refere-se ao ajuste utilizando-se as equações 3.9 e 3.17. Pode-se notar o ponto referente à medida experimental de  $B_{c2} = 25,1$  T. 78
- Fig. 3.32.  $I_c$  versus B encontrada para a amostra IGC 19S (AW#5). A linha sólida representa o ajuste matemático utilizando-se a equação 3.7. 79
- Fig. 3.33.  $j_c$  não-Cu e  $j_c$  no  $Nb_3Sn$  versus B para a amostra IGC 19S (AW#5) a 4,2 K. 80
- Fig. 3.34.  $F_p$  versus B para a amostra IGC 19S (AW#5). A linha contínua refere-se ao ajuste utilizando-se as equações 3.9 e 3.17. 80
- Fig. 3.35. Comparação entre os valores de  $I_c$  versus B medidos para as amostras IGC. A linha sólida representa o ajuste matemático utilizando-se a equação 3.7 para os valores de  $I_c$  medidos para a amostra IGC 19S (BC#1). 81
- Fig. 3.36. Comparação entre os valores de  $j_c$  não-Cu versus B para as amostras IGC. A linha sólida representa o ajuste matemático utilizando-se a equação 3.7 para os valores de  $j_c$  não-Cu obtidos para a amostra IGC 19S (BC#1). 82
- Fig. 3.37. Comparação entre os valores de  $j_c$  no  $Nb_3Sn$  versus B para as amostras IGC. 82
- Fig. 3.38. Comparação entre os valores de  $F_p$  no  $Nb_3Sn$  versus B obtidos para as amostras IGC. A linha sólida representa o ajuste matemático utilizando-se a equação 3.9 para os valores de  $F_p$  obtidos para a amostra IGC 19S (BC#1). 83
- Fig. 3.39. Curva de  $I_c$  versus B obtida para a amostra Vacuumschmelze BAT001. A linha sólida representa o ajuste matemático utilizando-se a equação 3.7. 84
- Fig. 3.40. Curvas de  $j_c$  não-Cu e  $j_c$  no  $Nb_3Sn$  versus B para a amostra Vacuumschmelze BAT001 a 4,2 K. 84
- Fig. 3.41. Curva de  $F_p$  versus B para a amostra Vacuumschmelze BAT001. A linha contínua refere-se ao ajuste utilizando-se as equações 3.9 e 3.17. 85

- Fig. 3.42.  $I_c$  versus  $B$  para a amostra SL 640°C/75 horas. A linha sólida representa o ajuste matemático utilizando-se a equação 3.7. 85
- Fig. 3.43.  $j_c$  não-Cu e  $j_c$  no  $Nb_3Sn$  versus  $B$  obtidas para a amostra SL 640°C/75 horas a 4,2 K. 86
- Fig. 3.44.  $F_p$  versus  $B$  para a amostra SL 640°C/75 horas. A linha contínua refere-se ao ajuste utilizando-se as equações 3.9 e 3.17. 86
- Fig. 3.45. Comparação entre os valores de  $I_c$  versus  $B$  medidos para todas as amostras analisadas. 88
- Fig. 3.46. Comparação entre os valores de  $j_c$  não-Cu versus  $B$  para todas as amostras analisadas. 88
- Fig. 3.47. Comparação entre os valores de  $j_c$  no  $Nb_3Sn$  versus  $B$  para todas as amostras analisadas. 89
- Fig. 3.48. Comparação entre os valores de  $F_p$  no  $Nb_3Sn$  versus  $B$  obtidos para todas as amostras. A linha sólida representa o ajuste matemático usando-se a equação 3.9 para os valores de  $F_p$  da amostra SL 640°C/75 horas. 89
- Fig. 3.49. Transição supercondutora obtida durante a medida de  $I_c$  para a amostra TWCA CRe1078 (A3) no campo magnético de 20 T, a 4,2 K. A linha sólida representa o ajuste matemático da transição utilizando-se a equação 3.34. 91
- Fig. 3.50. Transição supercondutora obtida durante a medida de  $I_c$  para a amostra TWCA CRe1078 (A3) no campo magnético de 12 T, a 4,2 K. A linha sólida representa o ajuste matemático da transição utilizando-se a equação 3.34. 91
- Fig. 3.51. Transição supercondutora obtida durante a medida de  $I_c$  para a amostra TWCA CRe1078 (A3) no campo magnético de 8 T, a 4,2 K. A linha sólida representa o ajuste matemático da transição utilizando-se a equação 3.34. 92
- Fig. 3.52. Transição supercondutora obtida durante a medida de  $I_c$  para a amostra TWCA CRe1078 (A3) no campo magnético de 4 T, a 4,2 K. A linha sólida representa o ajuste matemático da transição utilizando-se a equação 3.34. 92
- Fig. 3.53. Valores do expoente  $n$  versus campo magnético para a amostra TWCA CRe1078 (A3) obtidos a 4,2 K através da utilização da equação 3.34. 93
- Fig. 3.54. Valores do expoente  $n$  versus campo magnético para a amostra TWCA Advanced (AF#6) obtidos a 4,2 K através da utilização da equação 3.34. 93
- Fig. 3.55. Valores do expoente  $n$  versus campo magnético para a amostra IGC 19S (AW#5) obtidos a 4,2 K através da utilização da equação 3.34. 94
- Fig. 3.56. Comparação dos valores dos expoentes  $n$  versus campo magnético para todas as amostras IGC obtidos a 4,2 K pela utilização da equação 3.34. 94
- Fig. 3.57. Valores do expoente  $n$  versus campo magnético para a amostra Vacuumschmelze BAT001 obtidos a 4,2 K pela utilização da equação 3.34. 95
- Fig. 3.58. Comparação dos valores dos expoentes  $n$  versus campo magnético para todas as amostras analisadas obtidos a 4,2 K através da utilização da equação 3.34. 95
- Fig. 3.59. Densidade de corrente crítica  $j_c$  não-Cu versus a deformação uniaxial aplicada  $\epsilon$  obtido a 23,5 T e 1,8 K para as amostras IGC 19S (AW#5), IGC 7S (AT#8) e Vacuumschmelze BAT001. O máximo de  $j_c$  não-Cu define o valor de  $\epsilon_{max}$  apresentado na tabela III.4. 97

- Fig. 3.60. Densidade de corrente crítica  $j_c$  não-Cu versus a deformação uniaxial aplicada  $\epsilon$  obtido a 23,5 T e 1,8 K para as amostras IGC 19S (AW#5), IGC 7S (AT#8) e Vacuumschmelze BAT001. O máximo de  $j_c$  não-Cu define o valor de  $\epsilon_{\max}$  apresentado na tabela III.4. 98
- Fig. 3.61. Expoente  $n$  da transição supercondutora versus a deformação uniaxial aplicada  $\epsilon$  obtido a 23,5 T e 1,8 K para as amostras IGC 19S (AW#5), IGC 7S (AT#8) e Vacuumschmelze BAT001. 98
- Fig. 4.1. Micrografia obtida em MEV para o fio supercondutor TWCA CRe1078 (A3) mostrando os 18 subelementos com filamentos de  $(\text{Nb,Ti})_3\text{Sn}$ . Magnificação: 100 vezes. 101
- Fig. 4.2. Micrografia obtida em MEV para o fio supercondutor TWCA CRe1078 (A3). Magnificação: 660 vezes. 104
- Fig. 4.3. Micrografia obtida em MEV para o fio supercondutor IGC 19S (AW#5) mostrando um dos subelementos após tratamento térmico. Pode ser notado a regularidade de tamanho dos filamentos supercondutores de  $(\text{Nb,Ta})_3\text{Sn}$ . Magnificação: 1000 vezes. 105
- Fig. 4.4. Micrografia obtida em MEV para o fio supercondutor TWCA Advanced (AF#6). Magnificação: 660 vezes. 106
- Fig. 4.5. Micrografia obtida em MEV para o fio supercondutor IGC 7S (AT#8). Magnificação: 600 vezes. 107
- Fig. 4.6. Micrografia obtida em MEV para um filamento no fio supercondutor SL640°C/75horas. Magnificação: 1500 vezes. 109
- Fig. 4.7. Procedimento de preparação das amostras para afinamento para MET e STEM. (a) vista geral do disco de aço inox com a amostra soldada a ele; (b) magnificação da região central do disco; (c) amostra após afinamento. 111
- Fig. 4.8. Micrografia da região de grãos supercondutores obtida para a amostra IGC 19S (AW#5) em MET. Magnificação: 100,000 vezes. 112
- Fig. 4.9. Micrografia da região de grãos supercondutores obtida para a amostra SL640°C/75horas em MET. Magnificação: 100,000 vezes. 112
- Fig. 4.10. Histograma de tamanho de grão para a amostra IGC 19S (AW#5). É apresentada a distribuição estatística normal para a distribuição de tamanho de grão encontrada (número total de grãos = 166). 114
- Fig. 4.11. Histograma de tamanho de grão para a amostra TWCA CRe1078 (A3). É apresentada a distribuição estatística normal para a distribuição de tamanho de grão encontrada (número total de grãos = 201). 114
- Fig. 4.12. Histograma de tamanho de grão para a amostra SL 640°C/75 horas. É apresentada a distribuição estatística normal para a distribuição de tamanho de grão encontrada (número total de grãos = 159). 115
- Fig. 4.13. Histograma de tamanho de grão para a amostra Vacuumschmelze BAT001. É apresentada a distribuição estatística normal para a distribuição de tamanho de grão encontrada (número total de grãos = 150). 115

- Fig. 4.14. (a) Caminho esquemático de elétrons para condição de imagem no STEM. O intervalo preenchido com pontos representa tanto o feixe de elétrons gerado na fonte como também um dos limites de varredura na geração de imagem. A linha simples representa o outro limite de varredura do feixe. (b) Lentes da Objetiva mostrando as intensidades de campo magnético nos modos TEM convencional (CTEM) e STEM. O modo STEM é aproximado por três lentes equivalentes. 117
- Fig. 4.15. Microscópio VG HB5 FEG-STEM. Vista geral. 118
- Fig. 4.16. Vista da coluna do STEM HB5 mostrando o espectrômetro de perda de energia (EPE), os controles de seleção das aberturas e o *airlock* para troca de amostras. 119
- Fig. 4.17. Processo de detecção de raios X em um detector de Si(Li) (Goldstein *et al.*, 1981). 120
- Fig. 4.18. Sistema EED esquemático mostrando: (a) aparência física do detector retrátil e eletrônica do preamplificador associada; (b) detalhe da montagem do conjunto do detector Si(Li) (Goldstein *et al.*, 1981). 121
- Fig. 4.19. Espectro EED típico de um MEA operando a 100 keV: (a) liga de Fe-10%pNi, espectro mostrado de 5,97 a 8,53 keV; (b) liga de Fe-50%pNi, espectro mostrado de 0 a 10,24 keV. 122
- Fig. 4.20. Medida da razão de intensidade  $\text{CuK}\alpha/\text{AlK}\alpha$  em função da espessura de uma amostra de Al-4%pCu. A alta concentração de Cu para amostras finas é indicativa de uma fina camada superficial rica em Cu depositada durante os procedimentos de preparação das amostras (Thompson *et al.*, 1977). 123
- Fig. 4.21. Comparação de fatores k medidos para linhas  $\text{K}\alpha$  relativos ao Si obtidos por Wood *et al.*, 1984 e Schreiber e Wims, 1981a. 128
- Fig. 4.22. Fatores  $k_{\text{AFe}}$  experimentais para linhas  $\text{K}\alpha$  medidos por Wood *et al.*, 1984 para potencial de operação de 120 keV. 128
- Fig. 4.23. Comparação dos intervalos dos fatores  $k_{\text{AFe}}$  calculados com os medidos para linhas  $\text{K}\alpha$  no potencial de operação de 120 keV (Wood *et al.*, 1984). 130
- Fig. 4.24. Considerações geométricas para a correção de absorção na análise de filmes finos. (a) o filme está normal ao feixe de elétrons, e a distância de absorção  $d$  é igual a  $t \cdot \csc \alpha$ ; (b) o filme não está perpendicular ao feixe de elétrons (Zaluzec *et al.*, 1981). 133
- Fig. 4.25. Aumento na produção de raios X de Ni  $\text{K}\alpha$  como função da espessura mássica  $\rho t$  a 120 keV determinado experimentalmente por Stenton *et al.*, 1981 e calculado por técnicas de Monte Carlo por Newbury, 1981. Estão também mostrados os cálculos de Monte Carlo feitos por Kyser, 1979 para Cu a 100 keV (Stenton *et al.*, 1981). 134
- Fig. 4.26. Modelos para fluorescência: (a) Philibert e Tixier, 1975, onde P é o ponto de fonte de raios X,  $t$  é a espessura da amostra,  $Z$  é a distância do anel até o centro da mesma,  $dZ$  é a espessura de uma amostra pequena do anel na qual uma pequena fração da fluorescência ocorre,  $\theta$  é o semi-ângulo subtendido pelo anel, e  $d\theta$  é o incremento de ângulo do anel; (b) Nockolds *et al.*, 1979, onde os termos são os



- mesmos usados no item (a) exceto que Z é a distância do anel até o ponto P de fonte de raios X e S é a distância do ponto P até a superfície da amostra. 137
- Fig. 4.27. (a) Comparação dos dados não corrigidos e corrigidos para fluorescência como uma função da espessura para uma liga Fe-10,5%p Cr (Nockolds *et al.*, 1979); (b) Comparação da correção de fluorescência obtida pelo modelo de Nockolds *et al.*, 1979 e de Philibert e Tixier, 1975 para uma liga Fe-10%pCr como função da espessura. 138
- Fig. 4.28. Diagrama de fase do sistema Nb-Cu (Massalski, 1986). 143
- Fig. 4.29. Foto da amostra 16 de Nb-Sn fundida com 27,8%p Sn com perda de 14,6% da massa total da amostra. Ampliação de 660 vezes em microsonda. 145
- Fig. 4.30. Foto da amostra 17 de Nb-Sn mostrando o feixe disperso para análise de composição média. Diâmetro do feixe de aproximadamente 40  $\mu\text{m}$ . 145
- Fig. 4.31. Comparação dos espectros obtidos em várias posições dentro de um grão de Nb<sub>3</sub>Sn. (a) espectro com intervalo de energia entre 0 e 40 keV obtido no contorno do grão; (b) mesma análise mostrada em (a) mas com intervalo de energia entre 6,40 e 26,90 keV; (c) espectro obtido à distância de 3 nm do contorno do grão; (d) espectro obtido à distância de 10 nm do contorno; (e) espectro obtido no centro do grão, cerca de 45 nm do contorno. 149
- Fig. 4.32. Perfis de concentração de Nb, Sn e Cu encontrados na amostra SL 640°C/75 horas sem dopagem. As extremidades são os centros de dois grãos de Nb<sub>3</sub>Sn com tamanhos 145 nm (lado direito) e 95 nm (lado esquerdo); posições negativas significam dentro de um grão e positivas dentro do outro, cruzando o contorno de grão na posição zero. O: concentração de Nb dividido por 2;  $\Delta$ : concentração de Sn;  $\bullet$ : concentração de Cu. 151
- Fig. 4.33. Perfis de concentração de Nb, Sn, Cu e Ta encontrados na amostra IGC 19S (AW#5). A extremidade é o centro de um grão de Nb<sub>3</sub>Sn; posições positivas significam dentro do grão, cruzando o contorno de grão na posição zero. O: concentração de Nb dividido por 2;  $\Delta$ : concentração de Sn;  $\bullet$ : concentração de Cu;  $\blacksquare$ : concentração de Ta. 152
- Fig. 4.34. Perfis de concentração de Nb, Sn, Cu e Ti encontrados na amostra TWCA CR1078 (A3). A extremidade é o centro de um grão de Nb<sub>3</sub>Sn; posições positivas significam dentro do grão, cruzando o contorno de grão na posição zero. O: concentração de Nb dividido por 2;  $\Delta$ : concentração de Sn;  $\bullet$ : concentração de Cu;  $\blacklozenge$ : concentração de Ti. 153
- Fig. 4.35. Perfis de concentração de Nb, Sn, Cu e Ta encontrados na amostra Vacuumschmelze BAT001. A extremidade é o centro de um grão de Nb<sub>3</sub>Sn; posições positivas significam dentro do grão, cruzando o contorno de grão na posição zero. O: concentração de Nb dividido por 2;  $\Delta$ : concentração de Sn;  $\bullet$ : concentração de Cu;  $\blacksquare$ : concentração de Ta. 154
- Fig. 5.1. (a) Esquema da estrutura de células de discordâncias (grãos) em um filamento de um fio supercondutor multifilamentar de NbTi. O eixo do fio é horizontal, seguindo a direção da corrente; (b) Esquema da estrutura de grãos em uma camada

reagida de um filamento de um fio supercondutor multifilamentar de Nb<sub>3</sub>Sn. O eixo do fio é normal ao plano da figura (Dew-Hughes, 1987). 158

Fig. 5.2. Variação do comprimento de coerência  $\xi$  em relação ao seu valor *bulk* no interior do grão,  $\xi_{\text{grão}}$ , como uma função da distância até o contorno de grão, para diferentes parâmetros de impureza  $\alpha$  (Zerweck, 1981). 163

Fig. 5.3. Variação de  $T_c$  e  $B_{c20}$  como uma função da composição de Sn no sistema A15 de Nb<sub>3</sub>Sn (Flukiger *et al.*, 1986). A linha sólida é um ajuste de curva polinomial para os dados de  $T_c$ . 164

Fig. 5.4. Resistividade normal  $\rho_0$  versus a composição de Sn no sistema Nb<sub>3</sub>Sn (Flukiger *et al.*, 1986). 165

Fig. 5.5. Campo magnético crítico superior  $B_{c2}(4,2K)$  e parâmetro  $\kappa_{GL}$  versus concentração de Sn em Nb<sub>3</sub>Sn. Os valores de  $B_{c2}(4,2K)$  são encontrados com base nos dados de  $B_{c20}$  da figura 5.3 e na equação 3.17. O parâmetro  $\kappa_{GL}$  é definido pela relação  $B_{c2} = \sqrt{2} \kappa B_c$ , com  $B_c = 0,5$  T. 165

Fig. 5.6. Variação de  $B_{c2}(4,2K)$  e  $\kappa_{GL}$  versus distância do contorno de grão para a amostra SL640°C/75horas. Os valores são encontrados com base nos dados apresentados na figura 5.5. O parâmetro  $\kappa_{GL}$  é definido pela relação  $B_{c2} = \sqrt{2} \kappa B_c$ , com  $B_c = 0,5$  T. 166

Fig. 5.7. Variação de  $T_c$  e  $B_{c2}$  como uma função da composição de Ti (a) e Ta (b) no sistema A15 de Nb<sub>3</sub>Sn (Suenaga, 1985b e 1986). As linhas sólidas são ajustes de curva polinomiais para os dados de  $B_{c2}$ . 167

Fig. 5.8. Variação de  $B_{c2}(4,2K)$  e  $\kappa_{GL}$  versus distância do contorno de grão para a amostra TWCA CRe1078 (A3). Os valores são encontrados com base nos dados apresentados na figura 4.34 e nas equações 5.14 e 5.15. O parâmetro  $\kappa_{GL}$  é definido pela relação  $B_{c2} = \sqrt{2} \kappa B_c$ , com  $B_c = 0,5$  T. 168

Fig. 5.9. (a) Cisalhamento de fluxo nos contornos de grãos: uma rede de linhas de fluxo em um grão equiaxial onde os contornos estão sombreados. As setas indicam a direção do cisalhamento de fluxo dentro dos contornos de grãos (Dew-Hughes, 1987); (b) Modelo de forças de aprisionamento agindo na RLF. Em cada linha estarão agindo as forças de aprisionamento devido aos contornos normais e ao cisalhamento. A força de Lorentz agirá tentando mover cada linha seguindo as setas na figura do lado esquerdo. 172

Fig. 5.10. Força de aprisionamento versus campo magnético reduzido para várias expressões analisadas no presente trabalho. 173

Fig. 5.11.  $F_p$  versus  $b$  para várias expressões analisadas no presente trabalho. Escala alterada em relação à figura 5.10. 174

Fig. 5.12. Ajuste das linhas de fluxo magnético ao tamanho de grão microestrutural. (a)  $D=9,5a_0$ , o grão à esquerda acomoda 9 linhas de fluxo enquanto que o grão à direita acomoda 10 linhas; (b)  $D=1,5a_0$ , somente contornos de grão alternados contém linhas de fluxo e o tamanho efetivo de grão é  $2D$ ; (c)  $D=a_0$ , todo o fluxo magnético está contido nos contornos de grãos e o aprisionamento de fluxo não é possível. 175

Fig. 5.13. Comparação da  $F_p$  cisalhamento (Eq. 5.20) com  $F_p$  contorno normal (Eq. 5.6)

para mesmos valores de  $B_{c2}$ ,  $D$  e  $\kappa$ .

177

Fig. 5.14. Aplicação do modelo Evetts-Plummer-Brandt (Eq. 5.20) aos dados experimentais de  $F_p$  para a amostra IGC 19S (AW#5). As curvas são obtidas encontrando-se o tamanho de grão  $D$  em dois casos: 1) fixando-se  $B_{c2}$  igual ao valor extrapolado das retas de Kramer (Tabela III.2); e 2) variando-se  $B_{c2}$  juntamente com  $D$ .

178

Fig. 5.15. Aplicação do modelo EP-Brandt aos dados experimentais de  $F_p$  para a amostra IGC 7S (AT#8). As curvas são obtidas variando-se o tamanho de grão  $D$  em dois casos: 1) fixando-se  $B_{c2}$  igual ao valor extrapolado das retas de Kramer (Tabela III.2); e 2) variando-se  $B_{c2}$  juntamente com  $D$ .

179

Fig. 5.16. Aplicação do modelo EP-Brandt aos dados experimentais de  $F_p$  para a amostra SL640°C/75horas. As curvas são obtidas da mesma forma que na fig. 5.15.

179

Fig. 5.17. Aplicação do modelo EP-Brandt aos dados experimentais de  $F_p$  para a amostra TWCA Advanced (AF#6).

180

Fig. 5.18. Aplicação do modelo EP-Brandt aos dados experimentais de  $F_p$  para a amostra IGC 19S (BC#1).

180

Fig. 5.19. Aplicação do modelo EP-Brandt aos dados experimentais de  $F_p$  para a amostra TWCA CRe1078 (A3).

181

Fig. 5.20. Aplicação do modelo EP-Brandt aos dados experimentais de  $F_p$  para a amostra Vacuumschmelze BAT001.

181

Fig. 5.21.  $D_{\text{efetivo}}$  agindo no aprisionamento de fluxo magnético em função do campo magnético. É utilizada a expressão 5.24 com  $B_{c2}$  encontrado no ajuste matemático dos dados experimentais de  $F_p$  através do modelo Evetts-Plummer-Brandt.

185

Fig. 5.22.  $D_{\text{efetivo}}$  agindo no aprisionamento de fluxo magnético em função do campo magnético reduzido  $b = B/B_{c2}$ . É utilizada a expressão 5.24 com  $B_{c2}$  encontrado no ajuste matemático dos dados experimentais de  $F_p$  através do modelo Evetts-Plummer-Brandt.

186

Fig. 5.23. Comparação da parte dependente de  $b$  da força de aprisionamento  $F_p$  encontrada na teoria TACM (equações 5.34 e 5.38). É também apresentado o comportamento experimental esperado para  $Nb_3Sn$ .

191

Fig. 5.24. Resultado da simulação, utilizando-se a TACM, da curva de força de aprisionamento  $F_p$  versus o campo magnético  $B$  encontrada experimentalmente para a amostra IGC 19S (AW#5).

193

Fig. 5.25. Resultado da simulação, utilizando-se a TACM, da curva de  $F_p$  versus  $B$  encontrada experimentalmente para a amostra TWCA CRe1078 (A3).

194

Fig. 5.26. Resultado da simulação, utilizando-se a TACM, da curva de  $F_p$  versus  $B$  encontrada experimentalmente para a amostra SL640°C/75horas.

194

Fig. 5.27. Resultado da simulação, utilizando-se a TACM, da curva de  $F_p$  versus  $B$  encontrada experimentalmente para a amostra IGC 19S (BC#1).

195

Fig. 5.28. Resultado da simulação, utilizando-se a TACM, da curva de  $F_p$  versus  $B$  encontrada experimentalmente para a amostra TWCA Advanced (AF#6).

196

Fig. 5.29. Resultado da simulação, utilizando-se a TACM, da curva de  $F_p$  versus  $B$  encontrada experimentalmente para a amostra IGC 7S (AT#8).

197

- Fig. 5.30. Resultado da simulação, utilizando-se a TACM, da curva de força de aprisionamento  $F_p$  versus  $B$  encontrada experimentalmente para a amostra Vacuumschmelze (BAT001). 198
- Fig. 5.31. Modelo para a forma do volume de coerência  $V_c$  utilizado na TACM (e na TAC convencional). São também mostrados os comprimentos de coerência  $R_c$  e  $L_c$  e sua identificação com o tamanho de grão no supercondutor A15. 199
- Fig. 5.32. Comportamento de  $R_c$  ( $D_{\text{efetivo}}$  TACM) como função do campo magnético reduzido  $b$  para todas as amostras analisadas. Estes valores foram obtidos baseando-se na equação 5.40 e nos valores encontrados na simulação de  $F_p$  utilizando-se a TACM (Tabela V.2). 200
- Fig. 5.33. Comportamento do volume de coerência  $V_c$  como função do campo magnético reduzido  $b$  para todas as amostras analisadas. Estes valores foram obtidos baseando-se na equação 5.39 e nos valores encontrados na simulação de  $F_p$  utilizando-se a TACM (Tabela V.2). 201
- Fig. 6.1. Relação entre a densidade de corrente crítica e a concentração de Sn no composto Cu-Sn do núcleo do condutor (Murase *et al.*, 1992). 206
- Fig. 6.2. (a) Espessura da camada de Nb<sub>3</sub>Sn como uma função da concentração de Sn na liga de SnCu; (b) Densidade de corrente crítica como uma função da concentração de Sn no núcleo de SnCu (Murase *et al.*, 1979). 207
- Fig. 6.3. Densidade de corrente crítica total a 4 T versus o tempo de reação para amostras com vários diâmetros de núcleo de SnCu (Murase *et al.*, 1979). 208
- Fig. 6.4. Densidade de corrente crítica total versus o tempo de reação para amostras com vários diâmetros de núcleos de SnCu (Yamasaki *et al.*, 1982). 208
- Fig. 6.5. Processo de fabricação do fio supercondutor de (Nb,Ta)<sub>3</sub>Sn pelo método da difusão sólido-líquido (ou método do tubo de NbTa). 209
- Fig. 6.6. Monofilamento após a deformação mecânica total. O material brilhante com contorno escuro no centro do monofilamento é o Sn, a próxima fase é o Cu, a terceira fase com contorno irregular é o NbTa e a última e mais externa é novamente Cu. Magnificação: 100 vezes. 215
- Fig. 6.7. Fio supercondutor de (Nb,Ta)<sub>3</sub>Sn com 0,81 mm e 271 filamentos, após a deformação mecânica total. O material externo e entre os filamentos de NbTa+Sn+Cu é Cu OFHC que funcionará como estabilizador criogênico e eletrodinâmico. Dentro desta matriz de Cu podem ser vistos os 271 monofilamentos regularmente distribuídos. Magnificação: 100 vezes. 216
- Fig. 6.8. Ampliação da região de filamentos do fio de NbTa com 0,81 mm antes do tratamento térmico. O material externo aos filamentos é Cu OFHC e pode ser vista a regularidade de deformação dos filamentos. Os filamentos têm sua individualidade mantida. Magnificação: 500 vezes. 217
- Fig. 6.9. Corrente crítica versus campo magnético para o fio supercondutor de (Nb,Ta)<sub>3</sub>Sn tratado a 670 °C. As medidas foram realizadas a 4,2K. 220
- Fig. 6.10. Corrente crítica versus campo magnético para o fio supercondutor de (Nb,Ta)<sub>3</sub>Sn tratado a 690 °C. As medidas foram realizadas a 4,2K. 220

- Fig. 6.11. Corrente crítica versus campo magnético para o fio supercondutor de  $(\text{Nb,Ta})_3\text{Sn}$  tratado a 710 °C. As medidas foram realizadas a 4,2K. 221
- Fig. 6.12. Corrente crítica versus campo magnético para o fio supercondutor de  $(\text{Nb,Ta})_3\text{Sn}$  tratado a 730 °C. As medidas foram realizadas a 4,2K. 221
- Fig. 6.13. Corrente crítica versus campo magnético para o fio supercondutor de  $(\text{Nb,Ta})_3\text{Sn}$ . Comparação entre todas as amostras. As medidas foram realizadas a 4,2K. 222
- Fig. 6.14. Densidade de corrente crítica  $j_c$  não-Cu versus campo magnético para o fio supercondutor de  $(\text{Nb,Ta})_3\text{Sn}$ . Comparação entre todas as amostras. As medidas foram realizadas a 4,2K. 223
- Fig. 6.15. Densidade de corrente crítica  $j_c$  na fase supercondutora versus campo magnético para o fio supercondutor de  $(\text{Nb,Ta})_3\text{Sn}$ . Comparação entre todas as amostras. As medidas foram realizadas a 4,2K. 224
- Fig. 6.16. Força de aprisionamento  $F_p$  na fase supercondutora versus campo magnético para o fio supercondutor de  $(\text{Nb,Ta})_3\text{Sn}$ . Comparação entre todas as amostras. As medidas foram realizadas a 4,2K. 225

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela II.1. Propriedades mecânicas dos componentes de compósitos supercondutores. A contração térmica $\Delta L/L$ é dada pelo resfriamento de 700 °C até 4,2 K (Ekin, 1981).	18
Tabela II.2. Mecanismos de aprisionamento de acordo com Dew-Hughes, 1974.	27
Tabela III.1. Características físicas dos materiais supercondutores analisados.	41
Tabela III.2. Resumo dos resultados experimentais obtidos para as amostras analisadas.	57
Tabela III.3. Resultados obtidos pela aplicação das equações de escalonamento aos dados experimentais de $B_{c2}(T, \epsilon)$ e $I_c(T, \epsilon)$ . Foi utilizada a equação 3.17 para $B_{c2}(T, \epsilon)$ e as equações 3.5, 3.6, 3.7, 3.9 e 3.17 para $I_c(T, \epsilon)$ .	64
Tabela III.4. Resumo do desempenho eletro-mecânico de supercondutores de $Nb_3Sn$ a 23,5 T e 1,8 K.	96
Tabela IV.1. Dimensões das fases supercondutoras encontradas por MEV nos materiais analisados.	103
Tabela IV.2. Composições encontradas nos filamentos supercondutores da amostra TWCA (A3), com numeração seguindo a figura 4.2.	104
Tabela IV.3. Composições encontradas nos filamentos supercondutores da amostra IGC 19 S (AW#5), com numeração seguindo a figura 4.3.	105
Tabela IV.4. Composições encontradas nos filamentos supercondutores da amostra TWCA Advanced (AF#6), com numeração seguindo a figura 4.4.	106
Tabela IV.5. Composições encontradas nos filamentos supercondutores da amostra IGC 7 S (AT#8), com numeração seguindo a figura 4.5.	107
Tabela IV.6. Composições encontradas no filamento supercondutor da amostra SL640°C/75horas.	109
Tabela IV.7. Comparação entre a média aritmética e a distribuição normal na descrição do comportamento estatístico da distribuição de tamanho de grão.	116
Tabela IV.8. Fatores $k_{AFe}$ experimentais.	129
Tabela IV.9. Produção de fluorescência ( $\omega$ ), fator de intensidade relativa ( $a$ ), e eficiência de detector ( $\epsilon$ ), para elementos presentes em supercondutores de baixo $T_c$ .	131
Tabela IV.10. Seções de choque de ionização ( $Q$ ) calculadas a $E_0 = 100$ kV para vários elementos encontrados nos supercondutores A15. MM= Mott-Massey; GC= Green-Cosslett; P= Powell; BP= Brown-Powell; SW= Schreiber-Wims; Z= Zaluzec (1979); C= Chapman.	132
Tabela IV.11. Fatores $k_{AB}$ teóricos calculados a $E_0 = 100$ kV para vários elementos encontrados nos supercondutores A15. MM= Mott-Massey; GC= Green-Cosslett; P= Powell; BP= Brown-Powell; SW= Schreiber-Wims; Z= Zaluzec (1979); C= Chapman.	132

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela II.1. Propriedades mecânicas dos componentes de compósitos supercondutores. A contração térmica $\Delta L/L$ é dada pelo resfriamento de 700 °C até 4,2 K (Ekin, 1981).	18
Tabela II.2. Mecanismos de aprisionamento de acordo com Dew-Hughes, 1974.	27
Tabela III.1. Características físicas dos materiais supercondutores analisados.	41
Tabela III.2. Resumo dos resultados experimentais obtidos para as amostras analisadas.	57
Tabela III.3. Resultados obtidos pela aplicação das equações de escalonamento aos dados experimentais de $B_{c2}(T,\epsilon)$ e $I_c(T,\epsilon)$ . Foi utilizada a equação 3.17 para $B_{c2}(T,\epsilon)$ e as equações 3.5, 3.6, 3.7, 3.9 e 3.17 para $I_c(T,\epsilon)$ .	64
Tabela III.4. Resumo do desempenho eletro-mecânico de supercondutores de $Nb_3Sn$ a 23,5 T e 1,8 K.	96
Tabela IV.1. Dimensões das fases supercondutoras encontradas por MEV nos materiais analisados.	103
Tabela IV.2. Composições encontradas nos filamentos supercondutores da amostra TWCA (A3), com numeração seguindo a figura 4.2.	104
Tabela IV.3. Composições encontradas nos filamentos supercondutores da amostra IGC 19 S (AW#5), com numeração seguindo a figura 4.3.	105
Tabela IV.4. Composições encontradas nos filamentos supercondutores da amostra TWCA Advanced (AF#6), com numeração seguindo a figura 4.4.	106
Tabela IV.5. Composições encontradas nos filamentos supercondutores da amostra IGC 7 S (AT#8), com numeração seguindo a figura 4.5.	107
Tabela IV.6. Composições encontradas no filamento supercondutor da amostra SL640°C/75horas.	109
Tabela IV.7. Comparação entre a média aritmética e a distribuição normal na descrição do comportamento estatístico da distribuição de tamanho de grão.	116
Tabela IV.8. Fatores $k_{AFe}$ experimentais.	129
Tabela IV.9. Produção de fluorescência ( $\omega$ ), fator de intensidade relativa ( $a$ ), e eficiência de detector ( $\epsilon$ ), para elementos presentes em supercondutores de baixo $T_c$ .	131
Tabela IV.10. Seções de choque de ionização ( $Q$ ) calculadas a $E_0 = 100$ kV para vários elementos encontrados nos supercondutores A15. MM= Mott-Massey; GC= Green-Cosslett; P= Powell; BP= Brown-Powell; SW= Schreiber-Wims; Z= Zaluzec (1979); C= Chapman.	132
Tabela IV.11. Fatores $k_{AB}$ teóricos calculados a $E_0 = 100$ kV para vários elementos encontrados nos supercondutores A15. MM= Mott-Massey; GC= Green-Cosslett; P= Powell; BP= Brown-Powell; SW= Schreiber-Wims; Z= Zaluzec (1979); C= Chapman.	132

Tabela IV.12. Fatores $k_{AB}$ calculados a $E_o = 100$ kV, usando-se as recomendações de Zaluzec, 1984, para elementos encontrados nos supercondutores A15.	140
Tabela IV.13. Determinação de fases na amostra 10 de Cu-Sn	144
Tabela IV.14. Fatores $k_{AB}$ experimentais determinados a $E_o = 100$ kV para vários elementos encontrados nos supercondutores de $Nb_3Sn$ .	147
Tabela V.1. Valores obtidos de $D$ e $B_{c2}$ após aplicação do modelo Evetts-Plummer-Brandt aos dados experimentais obtidos para as amostras analisadas.	183
Tabela V.2. Resumo dos resultados obtidos da simulação dos dados experimentais de $F_p$ para todas as amostras analisadas utilizando-se a TACM.	198
Tabela VI.1. Resumo das características físicas do fio supercondutor de $(Nb,Ta)_3Sn$ .	214



## LISTA DE SÍMBOLOS

$a_A$	Fração da intensidade total das linhas K, L e M que é medida
$A_A$	Peso atômico do elemento A
$a_0$	espaçamento das linhas de fluxo dado por $a_0 = 1,07 \left( \frac{\phi_0}{B} \right)^{1/2}$
$b$	Campo magnético reduzido definido como $b = B/B_{c2}$
$B$	Indução magnética ou, simplesmente, campo magnético
$B_c$	Campo crítico termodinâmico
$B_{c0}$	Campo crítico termodinâmico a temperatura zero
$B_{c2}$	Campo magnético crítico superior
$B_{c20}$	Campo magnético crítico superior a temperatura zero
$B_{c2m}(4,2 \text{ K})$	Valor máximo de $B_{c2}$ medido a 4,2 K, independente da deformação
$C_{11}$	Módulo de compressão da RLF
$C_{44}$	Módulo de deflexão em relação ao eixo z, mantendo a seção transversal no plano xy constante
$C_{66}$	Módulo de cisalhamento da rede de linhas de fluxo no plano xy
$C_A$	Fração em peso do elemento A (%peso)
$C_{Cu}$	calor específico do Cu
	como $\vec{F}_p = \vec{j}_c \times \vec{B}$
$C_p$	capacidade térmica à pressão constante
$D_{\text{efetivo}}$	Tamanho de grão efetivo
$d_p$	Dimensão dos centros de aprisionamento
$E_c$	Energia de ionização crítica (ou energia de excitação crítica)
$e_{\text{dis}}$	densidade de energia plástica devido às discordâncias da RLF
$e_e$	densidade de energia elástica armazenada pela RLF
$E_0$	Energia de operação do microscópio eletrônico
$e_p$	densidade de energia de aprisionamento da RLF pelos defeitos do material
$e_T$	densidade de energia total do sistema
$F_L$	Força de Lorentz, definida como $\vec{F}_L = \vec{j} \times \vec{B}$
$F_p$	Força de aprisionamento agindo nas linhas de fluxo magnético, definida
$f_p$ (ou $\vec{f}_i$ )	Força individual de interação de um centro de aprisionamento com a RLF
$g(\vec{r})$	Função de autocorrelação do campo de deslocamento $\vec{u}(\vec{r})$
$h$	coeficiente de transferência de calor por convecção do hélio
$I_c$	Corrente Crítica do material supercondutor
$j_c$	Densidade de corrente crítica total, obtida pela divisão de $I_c$ pela área da seção transversal do supercondutor
$j_c$ não-Cu	Densidade de corrente crítica sem a área de Cu puro, obtida pela divisão de $I_c$ pela área da seção transversal do supercondutor excluindo-se a área de Cu

$j_c \text{ Nb}_3\text{Sn}$	Densidade de corrente crítica na fase supercondutora, obtida pela divisão de $I_c$ pela área da seção transversal da fase supercondutora
$j_c \text{ supercondutor}$	o mesmo que $j_c \text{ Nb}_3\text{Sn}$
$k_{\text{Cu}}$	condutividade térmica do Cu
$L_c$	Comprimento do volume $V_c$ ao longo das linhas de fluxo
$N$	Número de centros de aprisionamento no volume $V_c$
$n(B, d_p)$	Densidade de interações de aprisionamento, sendo determinada pela geometria dos centros de aprisionamento e a densidade de fluxóides $n_f$ na amostra, $n_f \approx B/\phi_0$ [ $1/\text{m}^3$ ]
$n_p$	Densidade de centros de aprisionamento em $V_c$
$Q_A$	Seção de choque de ionização
$R_c$	Diâmetro do volume de coerência $V_c$
$r_p$	alcance das forças de aprisionamento
$RRR$	Razão de Resistividade Residual, definida como $\rho(T=300\text{K})/\rho(T=20\text{K})$
$T$	Temperatura
$t$	Temperatura reduzida, definida como $t = T/T_c$
$T_c$	Temperatura Crítica
$T_{\text{cm}}$	Valor máximo da temperatura crítica independentemente da deformação e do campo magnético
$u$	distância de interação entre os vórtices e os defeitos
$\vec{u}(\vec{r})$	Campo de deslocamento das linhas de fluxo causado pelos centros de aprisionamento
$V_c$	Volume de coerência definido pela ordem de curto alcance onde os vórtices estão arranados periodicamente
$x_e$	fração de linhas de fluxo deformadas elasticamente que não participam da formação de discordâncias
%at	concentração atômica de um elemento em um composto (%atômico)
%p	concentração em peso de um elemento em um composto (%peso)
$\ell_0$	livre caminho médio normal não perturbado
$\xi(T)$	Comprimento de coerência do supercondutor
$\lambda(T)$	Comprimento de penetração de London para o campo magnético
$\phi_0$	Quantum de fluxo magnético $\phi_0 = 2,07 \cdot 10^{-15} \text{ Wb} = 2,07 \cdot 10^{-7} \text{ G.cm}^2$
$\alpha$	parâmetro de impureza, definido como $\alpha = 0,882 \xi_0/\ell_0$
$\varepsilon$	deformação uniaxial (%)
$\gamma$	constante de calor específico eletrônico
$\kappa (\kappa_{\text{GL}})$	parâmetro de Ginzburg-Landau, definido como $\kappa = \lambda(T)/\xi(T)$
$\lambda_e$ (ou $\ell$ )	livre caminho médio eletrônico
$\mu_0$	Permeabilidade do espaço livre ( $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \text{ Wb/A.m} = 4\pi \cdot 10^{-7} \text{ N/A}^2$ )
$\rho_{\text{Cu}}$	resistividade elétrica do Cu
$\rho_0$	resistividade elétrica residual ou normal
$\omega_A$	Produção de fluorescência

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AMC	Analizador Multi-Canal
CTEM	<i>Conventional TEM</i>
DEMAR	Departamento de Engenharia de Materiais
EDS	<i>Energy Dispersive Spectrometer</i> (o mesmo que EED)
EED	Espectrômetro de Energia Dispersiva (o mesmo que EDS)
EPE	Espectroscopia de Perda de Energia (EPE)
EPMA	<i>Electron Probe MicroAnalysis</i>
FAENQUIL	Faculdade de Engenharia Química de Lorena
FBNML	Francis Bitter National Magnet Laboratory
FEG	<i>Field Emission Gun</i>
ITER	International Thermonuclear Experimental Reactor
LHe	Hélio líquido
MEA	Microscópio Eletrônico Analítico
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão, o mesmo que TEM
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura, o mesmo que SEM
MEVT	Microscopia Eletrônica de Varredura e Transmissão (o mesmo que STEM)
MHD	Magnetohidrodinâmica (geração de Energia)
MIT	Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, MA, EUA
OFHC	<i>Oxygen Free-High Conductivity</i> (para cobre ou alumínio)
RLF	Rede de Linhas de Fluxo magnético
SEM	<i>Scanning Electron Microscopy</i> , o mesmo que MEV
STEM	<i>Scanning Transmission Electron Microscopy</i> (o mesmo que MEVT)
TAC	Teoria de Aprisionamento Coletivo
TACM	Teoria de Aprisionamento Coletivo Modificada
TEM	<i>Transmission Electron Microscopy</i> , o mesmo que MET
TPX	Tokamak Physics Experiment
US-DPC	United States Demonstration Poloidal Coil
VG	Vacuum Generator (fabricante de microscópios eletrônicos e dispositivos para vácuo)
WDS	<i>Wavelength Dispersive Spectrometry</i>

## RESUMO

O presente trabalho faz a caracterização completa das propriedades de transporte e microestruturais de fios supercondutores multifilamentares de  $\text{Nb}_3\text{Sn}$ ,  $(\text{Nb,Ta})_3\text{Sn}$  e  $(\text{Nb,Ti})_3\text{Sn}$  produzidos comercialmente e em laboratório através de diversas técnicas de fabricação. É conseguido o entendimento dos mecanismos de aprisionamento de fluxo que agem nestes materiais e, conseqüentemente, quais as metodologias que devem ser seguidas para suas otimizações de corrente crítica. A intensidade de aprisionamento atuando sobre as linhas de fluxo magnético nestes materiais é determinada pela densidade volumétrica de grãos e pela variação da composição de fases próximas de seus contornos. As distribuições de tamanhos de grãos são obtidas por MET enquanto que os perfis composicionais perto dos contornos são obtidos em STEM, com resolução de 2 nm. São determinados os perfis de Nb, Sn, Cu, Ta e Ti dependendo do material supercondutor analisado. As concentrações de Sn e Cu perto dos contornos aumentam rapidamente em relação aos seus valores dentro dos grãos enquanto que o Nb apresenta comportamento oposto. O Ta substitui o Nb na fase supercondutora mesmo próximo dos contornos sendo que as concentrações de ambos elementos diminui nesta região. A concentração de Ti aumenta nos contornos, substituindo o Nb, provavelmente devido à afinidade do Ti com o Cu. Não foi encontrado Cu no interior dos grãos além de distâncias de 10 nm dos contornos. A análise das fases supercondutoras formadas nos filamentos dos fios foi realizada através de MEV com microsonda. A caracterização completa das propriedades de transporte dos condutores foi feita através de medidas de corrente crítica versus campo magnético aplicado, campo magnético crítico superior versus temperatura, temperatura crítica e razão de resistividade residual. Os modelos utilizados para o entendimento do aprisionamento de fluxo nas amostras leva à conclusão que podem existir dois mecanismos agindo nos materiais: interação de núcleo com as fases normais dos contornos de grãos e cisalhamento da rede de linhas de fluxo nestes contornos. Como as forças de aprisionamento devido a este segundo mecanismo são sempre inferiores àsquelas do primeiro, o comportamento de cisalhamento é o único observado experimentalmente. Os modelos conseguem reproduzir muito bem os dados experimentais levando, inclusive, a valores corretos dos tamanhos de grãos presentes na microestrutura dos condutores. Como deve existir uma relação direta entre o espaçamento das linhas de fluxo e os tamanhos de grãos que agem no aprisionamento de fluxo, o presente trabalho define o tamanho de grão efetivo,  $D_{\text{efetivo}}$ , que varia com o campo magnético aplicado. O entendimento dos comportamentos de aprisionamento no  $\text{Nb}_3\text{Sn}$  levou ao projeto de um condutor capaz de transportar altas correntes críticas com alta estabilidade. Este condutor foi produzido utilizando-se o método da difusão sólido-líquido e atingiu capacidades de transporte de corrente tão altas quanto 380 A a 10 T (0,81 mm de diâmetro). Isto significa densidades de corrente  $j_c$  não-Cu da ordem de  $2200 \text{ A/mm}^2$  a 10 T.

## ABSTRACT

This work completely characterizes the transport properties and microstructures of commercial and laboratory  $\text{Nb}_3\text{Sn}$ ,  $(\text{Nb,Ta})_3\text{Sn}$  and  $(\text{Nb,Ti})_3\text{Sn}$  multifilamentary superconductor wires made through several fabrication methods. It is understood the flux pinning mechanisms acting in these materials and the best metallurgical routes to improve their critical currents. The pinning strength acting on the flux line lattice in these materials is determined by the volumetric grain density and by the composition variation of phases near the grain boundaries. The distribution of grain sizes was determined by TEM and the composition profiles near the boundaries were obtained by STEM, with a 2 nm resolution. It was determined the profiles of Nb, Sn, Cu, Ta and Ti, depending on the conductor type. The concentrations of Sn and Cu near the boundaries increased rapidly in comparison to their values inside the grains, while the Nb showed the opposite behavior. Ta substitutes Nb even near the grain boundaries, where their concentrations decrease. The Ti concentration increases near the boundaries probably due to the affinity to Cu. There is no Cu inside the grains after a distance of 10 nm from the boundaries. The analysis of the superconducting phase formed in the wire filaments were made with SEM and microprobe. The complete characterization of the conductors transport properties included measurements of critical currents versus applied magnetic field, upper critical magnetic field versus temperature, critical temperature and residual resistivity ratio. The models used to understand the flux pinning in the samples led to the conclusion that two mechanisms can act in this type of material: the vortex core interaction with the normal phases at the grain boundaries and the flux line lattice shearing on these boundaries. The pinning forces due to this second mechanism are always lower than those of the first mechanism and the shearing behavior is the only one found experimentally. These models reproduced the experimental data very well giving calculated grain size values very close to those found in the conductor microstructures. Due to the fact that it must exist a direct relation between the flux line lattice spacing and the grain sizes that act in the flux pinning, this work defines the effective grain size,  $D_{\text{effective}}$ , which changes with the applied magnetic field. The understanding of the flux pinning behavior in  $\text{Nb}_3\text{Sn}$  led to the design of a conductor capable of transporting high critical currents with high stability. This conductor was produced using the solid-liquid diffusion method and reached transport currents as high as 380 A at 10 T (0,81 mm conductor diameter). This gives a current density  $j_c$  non-Cu of  $2200 \text{ A/mm}^2$  at 10 T.

## CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO

As atuais aplicações de fios supercondutores tais como o *International Thermonuclear Experimental Reactor* (ITER) demandam altas densidades de correntes críticas  $j_c$  em campos magnéticos perto de 12 tesla. No Brasil, o interesse é em magnetos para geração de Energia por Magnetohidrodinâmica (MHD). Procura-se obter estas altas correntes, em geral, através do projeto do fio supercondutor, tratamentos térmicos de otimização, dopagem de material e melhorias no aprisionamento das linhas de fluxo pelo controle do tamanho de grãos e/ou introdução de centros artificiais de aprisionamento.

A segregação do material de dopagem nos contornos de grãos e defeitos altera a interação de aprisionamento com a rede de linhas de fluxo, aumentando a corrente crítica através de melhorias no campo magnético crítico superior  $B_{c2}$ . Essa melhoria é devida ao aumento do espalhamento dos elétrons nos contornos dos grãos e, portanto, aumento da resistividade residual (Bormann, *et al.*, 1985 e Suenaga *et al.*, 1986).

O aprisionamento de fluxo em supercondutores é conhecido como um dos mais importantes mecanismos para melhorar as correntes críticas. Os mecanismos de aprisionamento foram descritos por Dew-Hughes, 1974 e 1987, e dependem do material e tipo de defeitos que ele possui. No caso do  $Nb_3Sn$  o aprisionamento é feito principalmente pela interação entre as linhas de fluxo magnético e os contornos de grãos. Essa interação é o resultado das variações espaciais do livre caminho médio dos elétrons espalhados por esses contornos de grãos (Yetter *et al.*, 1982 e Welch, 1985).

O comportamento de aprisionamento em fios supercondutores A-15 tem sido descrito pela comparação do tamanho médio de grão e composição média da fase A-15 com a força de aprisionamento medida para a mesma amostra (Suenaga, 1985b). As variações do comportamento de aprisionamento devidas às mudanças nas composições dentro e no contorno dos grãos são raramente investigadas. Um dos pontos ainda não relatado na literatura internacional sobre a utilização de supercondutores A-15 é a alteração das características supercondutoras das amostras com relação às composições de fases que são formadas nesses contornos de grãos durante o processo de tratamento térmico para difusão e reação das fases A-15. Sabe-se, porém, que essas variações de composição influenciam significativamente os valores obtidos das correntes críticas pois alteram os tipos e densidades de centros de aprisionamento que agirão sobre as linhas de fluxo (Dew-Hughes, 1987). A caracterização quantitativa desses centros de aprisionamento possibilita a otimização da geração de altos campos magnéticos através de condutores que transportam altas correntes críticas.

Existem dois fatores preponderantes que podem determinar a intensidade de aprisionamento atuando sobre as linhas de fluxo nos materiais tipo A15: 1) densidade volumétrica de grãos e 2) variação da composição de fases próximas dos contornos dos grãos. O aumento do primeiro leva a uma melhoria no aprisionamento através da geração de mais contornos para espalhar os elétrons. Isso pode ser feito pelo controle das condições de tratamento térmico e/ou pela introdução de elementos para inibir o crescimento de grãos, como obtido por Thieme *et al.* (1994) usando Cu como *Artificial*

*Pinning Centers* (APC) em fios de  $\text{Nb}_3\text{Sn}$  obtidos por metalurgia do pó. A variação da composição de fases próximas dos contornos dos grãos, que pode ser somente a segregação de elementos nos contornos, aumentaria a força de aprisionamento pelo aumento do parâmetro  $\kappa$  de Ginzburg-Landau nas proximidades dos contornos. Esse aumento de  $\kappa$  é entendido como sendo devido à diminuição local do livre caminho médio eletrônico causada pelos desvios da estequiometria próximo dos contornos de grãos (Welch, 1985), que aumenta a resistividade residual  $\rho_0$  e o campo magnético crítico superior  $B_{c2}$  (Bormann *et al.*, 1985 e Suenaga *et al.*, 1986).

A quantificação destes dois fatores determinadores do aprisionamento é importante para o entendimento dos mecanismos de aprisionamento no material e para modificar as condições de preparação para aumentar  $j_c$ .

As medidas de tamanho médio de grão de  $\text{Nb}_3\text{Sn}$  depois do tratamento térmico final são feitas por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) como demonstrado por Rodrigues *et al.*, 1990. A determinação da variação de composição perto e no contorno dos grãos é mais difícil devido à pequena escala envolvida nessas medidas (o contorno de grão em  $\text{Nb}_3\text{Sn}$  tem espessura da ordem de 1 nm e o tamanho de grão entre 50 e 100 nm). A determinação local da concentração de Cu é tão importante quanto as de Nb e Sn porque esse elemento pode mudar o espalhamento de elétrons e os mecanismos de aprisionamento nos contornos. Isso também é verdade para os elementos de dopagem do supercondutor.

Suenaga *et al.*, 1983, realizaram um trabalho em condutores obtidos pelo método bronze, onde as concentrações de elementos nos contornos dos grãos foram encontradas utilizando-se Espectroscopia Eletrônica Auger (EEA). Naquele trabalho comparou-se as medidas experimentais de composição em qualquer ponto da amostra com os centros dos grãos maiores, onde foi feita a suposição de só haver A15 estequiométrico. Fazendo a comparação dos resultados Auger eles encontraram que a concentração de Nb, e consequentemente de Sn, varia do contorno do grão até 20 nm dentro do grão. A concentração de Sn foi encontrada mais alta nos contornos do que dentro dos grãos. O Cu, encontrado somente no contorno dos grãos, teria migrado do bronze para dentro da região de grãos. Sabe-se hoje que esses resultados não estão totalmente corretos pois o centro dos grãos, não importando seu tamanho, pode não ser estequiométrico, apesar de estar muito próximo disso. Além disso, a técnica de preparação das amostras pode ter influenciado as medidas experimentais.

Visando entender melhor o comportamento de aprisionamento em supercondutores intermetálicos A-15, as composições de fases na região do contorno de grão devem ser determinadas. As composições mudam as propriedades estruturais e supercondutoras da região (Flükiger, *et al.*, 1986) e, consequentemente, mudam a energia de interação entre a rede de linhas de fluxo e os centros de aprisionamento (contorno ou grão). Os tamanhos médios de grãos de intermetálicos A-15 obtidos pelos processos convencionais de fabricação de fios podem ser tão pequenos quanto 50 nm (Rodrigues, 1989a). Além disso, sabe-se que as variações de composições não se estendem muito longe dos contornos dos grãos (Suenaga *et al.*, 1983). Isso leva à necessidade da determinação de concentrações

de elementos com alta resolução espacial suficiente para definir a região do contorno de grão (usualmente com espessura de 1 nm).

No presente trabalho utiliza-se uma técnica que possibilita alta resolução espacial, chamada de *Scanning Transmission Electron Microscopy* (STEM), para determinação dos perfis de concentração de elementos nos grãos de Nb<sub>3</sub>Sn. Esse método possibilita a determinação de concentrações com resolução espacial melhor que 2 nm. Serão analisados fios supercondutores comerciais e produzidos em laboratório por diferentes métodos procurando-se otimizar suas correntes críticas. Serão analisados fios com e sem dopagem de elementos na fase supercondutora.

A caracterização completa das propriedades de transporte de cada amostra foi realizada através de medidas de corrente crítica  $I_c$  versus campo magnético aplicado, campo magnético crítico superior  $B_{c2}$  versus temperatura, temperatura crítica  $T_c$  e razão de resistividade residual definida como  $RRR = \rho(T=300K)/\rho(T=20K)$ . A caracterização da microestrutura foi realizada através de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET). A determinação de composição de fases foi realizada através de técnicas de microscopia eletrônica analítica (STEM).

### **1.1. Motivo da Escolha do Nb<sub>3</sub>Sn**

Vários supercondutores têm suas estruturas microscópicas na forma de grãos com orientações cristalográficas diferentes. Os contornos desses grãos definem os centros de aprisionamento para estes materiais. Dentre eles pode-se citar os supercondutores intermetálicos com estruturas cristalinas A-15 ( $\beta$ -tungstênio) que têm fórmula química da forma  $A_3B$  ( $A=Nb, V, \dots$  e  $B=Sn, Al, Ge, Si, Ga, \dots$ ), os compostos tipo Chevrel à base de Pb como o  $PbMo_6S_8$ , e as cerâmicas supercondutoras.

Materiais como as cerâmicas supercondutoras não foram utilizados devido aos diversos problemas relacionados à sua produção e ao seu comportamento supercondutor não totalmente entendido. Além disso, as cerâmicas supercondutoras têm comportamentos anisotrópicos o que impossibilitaria a análise teórica utilizando-se modelos isotrópicos existentes.

Procurou-se analisar condutores que fossem de interesse técnico-econômico e os únicos materiais que correspondem à essas necessidades do trabalho são o Nb<sub>3</sub>Al e o Nb<sub>3</sub>Sn, ambos supercondutores do tipo A-15 que são utilizados no enrolamento de magnetos e outras aplicações específicas, para campos magnéticos acima de 10 T.

O Nb<sub>3</sub>Sn é produzido comercialmente através de diversas técnicas tais como o método do bronze e o método do estanho interno (Rodrigues Jr., 1989a). Além disso, tem estrutura de grãos e defeitos bem definida que pode ser analisada com metodologia científica. O Nb<sub>3</sub>Al tem suas estruturas de defeitos dependendo tanto do método de fabricação quanto dos processos de tratamento térmico necessários para a reação do Nb com o Al para a formação do composto intermetálico Nb<sub>3</sub>Al (Thieme *et al.*, 1996). Devido a esses vários fatores optou-se pelo Nb<sub>3</sub>Sn.



caracterizações através de microsonda de raios X. Descreve ainda as técnicas especialmente desenvolvidas para a preparação dos diferentes tipos de fios supercondutores para análise no STEM e suas análises propriamente ditas.

No capítulo 5 faz-se a discussão dos resultados experimentais obtidos. São apresentados os mecanismos de aprisionamento de fluxo que podem agir no  $\text{Nb}_3\text{Sn}$  com os modelos e interpretações físicas e matemáticas. São apresentados os resultados da aplicação dos modelos de Evetts e Plummer, 1985 com as constantes elásticas de Brandt, 1986 e da Teoria de Aprisionamento Coletivo Modificada (TACM), de Bormio Nunes, 1993. Ambos modelos reproduzem muito bem os dados experimentais e explicam os comportamentos encontrados no  $\text{Nb}_3\text{Sn}$ . Neste capítulo é mostrada a necessidade de definição de um tamanho de grão efetivo,  $D_{\text{efetivo}}$ , que agirá no aprisionamento de fluxo nos materiais dependendo da intensidade do campo magnético aplicado (espaçamento  $a_0$  das linhas de fluxo).

No capítulo 6 apresenta-se a fabricação de um fio supercondutor de  $(\text{Nb,Ta})_3\text{Sn}$ . Este fio foi produzido a partir dos resultados da presente tese, o que permitiu a obtenção de correntes críticas acima daquelas obtidas nos fios convencionais comerciais. Este capítulo apresenta os cálculos de produção do condutor, a preparação dos materiais necessários para a produção, os embutimentos e deformações mecânicas até a obtenção do diâmetro final e as sequências de tratamentos térmicos utilizadas na otimização da corrente crítica. Também é apresentada a caracterização das propriedades de transporte das amostras obtidas e a comparação com os valores obtidos para os fios convencionais.

No capítulo 7 faz-se a conclusão final do trabalho e apresenta os trabalhos futuros que podem ser desenvolvidos.

## CAPÍTULO 2 - ASPECTOS GERAIS DOS SUPERCONDUTORES E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA SOBRE SUPERCONDUTORES A-15

Antes de qualquer análise quantitativa da supercondutividade dos materiais supercondutores é necessário o entendimento de alguns comportamentos e características básicas dos supercondutores para aplicações técnicas.

### 2.1. Parâmetros Básicos dos Materiais Supercondutores

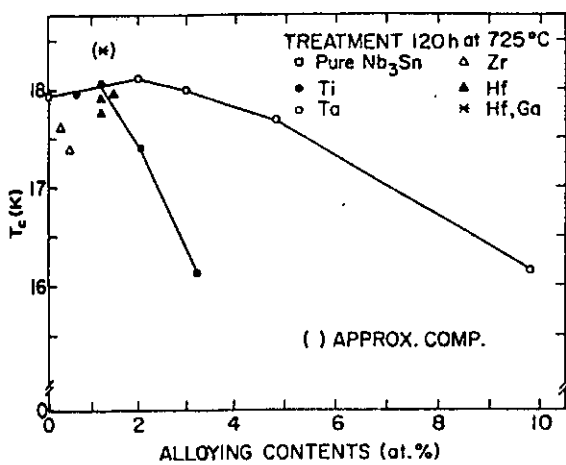
Um material supercondutor é caracterizado pelos seus parâmetros críticos:  $T_c$ ,  $B_{c2}$  e  $j_c$ , a temperatura crítica, campo magnético crítico superior e densidade de corrente crítica, respectivamente.

Os parâmetros críticos  $T_c$  e  $B_{c2}$  são específicos para cada material supercondutor e são ditos serem propriedades intrínsecas. Pequenas mudanças nestes parâmetros podem ser conseguidas por variações composicionais da fase supercondutora. A temperatura  $T_c$  tem valor ótimo em fases binárias estequiométricas e altamente ordenadas (Hull e Matthias, 1981). Adições de elementos químicos adicionais na fase supercondutora podem resultar em um aumento ou diminuição de  $T_c$  (Suenaga, 1981) sendo que uma pequena adição de Zr ao  $Nb_3Sn$  diminui  $T_c$  por  $\sim 0,2$  K, enquanto que pequenas adições simultâneas de Hf e Zr resultam em um aumento da ordem de 0,5 K. Um pequeno conteúdo de 1%atGa em  $Nb_3Sn$  causou um pequeno aumento em  $T_c$  (Fig. 2.1). O valor de  $B_{c2}$ , importante para aplicações em altos campos magnéticos, pode também ser afetado pelas adições de elementos. Suenaga, 1981, apresentou um levantamento sistemático das influências de adições sobre os parâmetros críticos do  $Nb_3Sn$  mostrando que Ga, Ti, Zr e Hf aumentam o valor de  $B_{c2}$  do  $Nb_3Sn$  (Fig. 2.1). As adições de Ti e Ta ao  $Nb_3Sn$ , que agora são bem comuns em supercondutores para aplicações em altos campos, aumentam  $B_{c2}$  significativamente (Tachikawa *et al.*, 1982, e Sekine *et al.*, 1983).

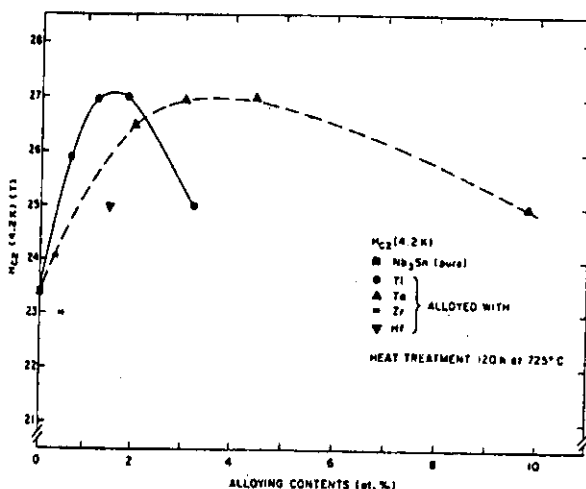
O terceiro parâmetro, a densidade de corrente crítica  $j_c$ , pode variar consideravelmente para um material supercondutor específico dependendo da sua microestrutura. Um supercondutor otimizado deveria conter uma fina dispersão de inhomogeneidades e defeitos, tais como redes de discordâncias, precipitados e contornos de grãos, visando obter altas densidades de correntes críticas. A importância desses defeitos é que eles atuam como centros de aprisionamento de fluxo magnético. Em supercondutores tipo II, quantidades quantizadas de fluxo magnético podem penetrar o supercondutor em domínios cilíndricos ou fluxóides formando a chamada rede de linhas de fluxo (RLF). Quando uma corrente é induzida no supercondutor sob a ação de um campo magnético, os fluxóides experimentam uma força de Lorentz  $\vec{F}_L = \vec{j} \times \vec{B}$ , que faz com que eles se movam. Se o movimento da rede de fluxo não é evitado, nenhuma corrente de transporte não dissipativa pode ser obtida. Se, por outro lado, os defeitos estão presentes no material, a rede de fluxo será aprisionada e densidades de corrente apreciáveis podem ser obtidas. Desta forma, diferenças nas densidades de corrente crítica

entre duas amostras de um mesmo material supercondutor podem ser explicadas em termos da densidade e eficiência dos centros de aprisionamento.

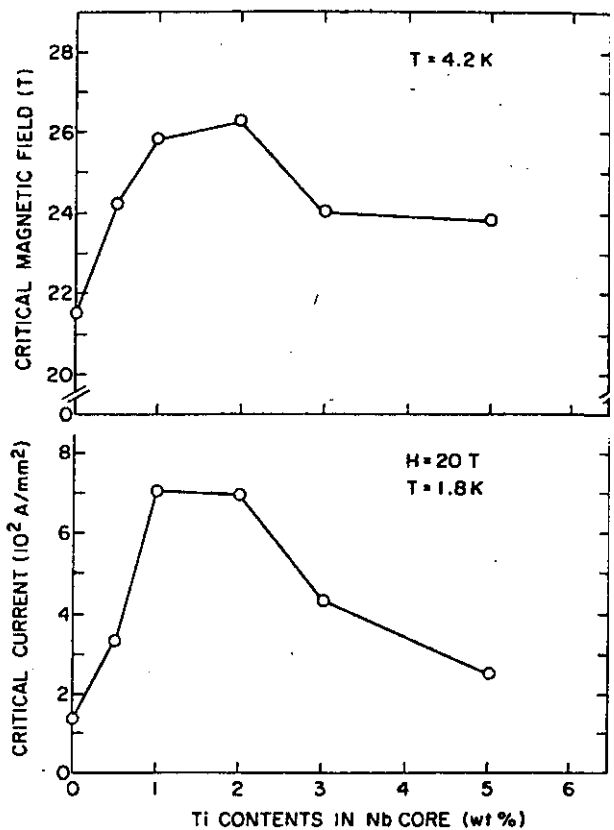
A figura 2.2 mostra curvas de  $j_c$  versus campo magnético para supercondutores tecnicamente importantes. Pode-se notar que os valores de  $j_c$  obtidos para os compostos A15 são elevados mesmo em campos magnéticos altos. Foi observado que os contornos de grãos desempenham um papel muito importante na obtenção de densidades de corrente altas em materiais A15. Em geral, um tamanho de grão menor leva a densidades de corrente maiores, devido ao aumento na densidade de centros de aprisionamento (Suenaga, 1981). Os valores de  $j_c$  podem ser aumentados ainda mais pela adição de certos elementos, ou combinação de elementos. Muitas investigações têm sido realizadas sobre este assunto e um bom resumo foi dado por Suenaga, 1981. Tal como para  $B_{c2}$ , a adição de Ti, Ta e outros elementos ao  $Nb_3Sn$  tem se mostrado benéfica para o aumento de  $j_c$ .



(a)



(b)



(c)

Fig. 2.1. Condutores de  $Nb_3Sn$  produzidos pelo processo do bronze: (a) Temperatura crítica  $T_c$  e (b)  $H_{c2}$  a 4,2 K versus conteúdo de vários dopantes; (c)  $H_{c2}$  e  $j_c$  a 20 T e 1,8 K versus o conteúdo de Ti no núcleo de Nb (Suenaga, 1981).



quantidade de centros de aprisionamento de fluxo dentro da fase A15 e, conseqüentemente, reduz a corrente crítica do material.

Para produzir-se  $\text{Nb}_3\text{Sn}$  com um aumento em  $H_{c2}$  utilizando tratamentos térmicos a baixas temperaturas (até  $750^\circ\text{C}$ ), é adicionado um terceiro elemento como Ta ou Ti melhorando suas propriedades em altos campos magnéticos. Para  $\text{Nb}_3\text{Al}$  é necessária a aplicação de camadas de reação muito finas, possibilitando uma rápida difusão e reação da fase A15. Essa metodologia foi empregada por Thieme, 1988 onde foi utilizada a metalurgia do pó como método de produção em combinação com altas taxas de redução.

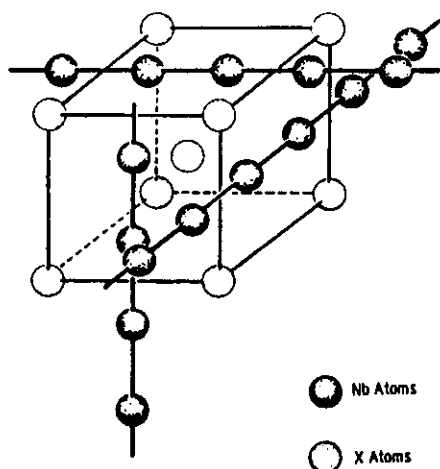


Fig. 2.3. Célula unitária A15 para um composto intermetálico tipo  $A_3B$  (Ashkin *et al.*, 1978).

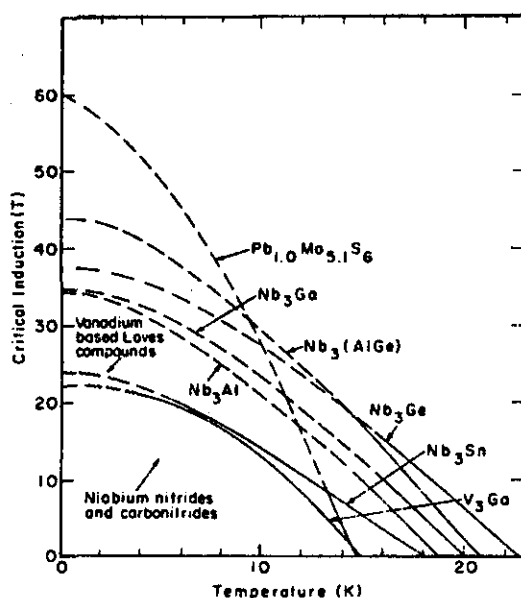


Fig. 2.4. Campo magnético crítico superior,  $B_{c2}$ , em função da temperatura para vários supercondutores tipo II (Foner, 1970 e 1981).

### 2.3. Rotas de Produção de Supercondutores de $Nb_3Sn$

Os fios supercondutores de  $Nb_3Sn$  são utilizados em aplicações que necessitam de altas correntes críticas em campos magnéticos até cerca de 18 T, dependendo do grau de otimização do supercondutor. Esses fios podem ser dopados com elementos como o Ta, Ti ou Zr elevando seu limite de aplicação em campos magnéticos até cerca de 23 T.

As aplicações específicas definem as características que o supercondutor deve ter, tais como: valores mínimos de corrente crítica para valores definidos de campo magnético externo aplicado, valores máximos de dissipação de energia por ciclagem AC, valores mínimos de RRR e outras características dependendo da aplicação.

A estabilidade dos supercondutores é otimizada através de duas características de projeto: primeiro, o supercondutor é fabricado na forma multifilamentar com diâmetro médio dos filamentos abaixo de 10  $\mu m$  orientados ao longo da direção axial do fio, segundo, esses filamentos são imersos em uma matriz de material de alta condutividade térmica e elétrica. Em geral, a matriz é constituída de alumínio ou Cu de alta pureza (*Oxygen Free High Conductivity-OFHC*).

Nesta seção serão apresentadas algumas técnicas de preparação de fios multifilamentares de  $Nb_3Sn$ , que podem ser encontradas com maiores detalhes em Rodrigues Jr., 1989a.

#### 2.3.1. O processo do bronze

O processo do bronze foi um dos primeiros processos de fabricação utilizados industrialmente, após seu desenvolvimento na década de 70 (Kaufman, 1970 e Tachikawa, 1970). A produção de supercondutores no processo do bronze começa com filamentos de Nb colocados em uma matriz de  $\alpha$ -bronze contendo aproximadamente 7%at (13%p) de Sn. Estes compósitos são transformados em configurações multifilamentares através de embutimentos sucessivos utilizando-se extrusão, trefilação e tratamentos térmicos intermediários de recristalização do bronze. Através de tratamentos térmicos a temperaturas entre 700 °C e 750 °C, o composto supercondutor de  $Nb_3Sn$  é formado pela reação de difusão no estado sólido na interface entre o bronze e o Nb. A fase de  $Nb_3Sn$  resultante consiste de grãos (cristais) muito pequenos com diâmetro médio da ordem de 100 nm. Pequenas adições de Ti à matriz de bronze melhoram as propriedades de transporte de corrente através do aumento do campo magnético crítico superior  $B_{c2}$  da fase supercondutora (Fig. 2.1).

A técnica do bronze apresenta alguns problemas:

- a resistência elétrica alta da matriz de bronze limita a estabilidade do supercondutor. Este problema é resolvido pela adição de Cu puro protegido por barreira de difusão de Ta, Nb ou V. O Cu puro funciona como estabilizador elétrico e térmico do condutor;
- Os tratamentos térmicos intermediários após cerca de 50% de redução (dois ou três passos de trefilação) visando o alívio de tensões e recristalização do bronze não podem ser resolvidos e aumentam o custo de fabricação do fio.

Existem muitas variações do processo do bronze que simplesmente alteram o *layout* dos fios ou a técnica de fabricação. Em todas elas, depois da fabricação do fio, o  $\text{Nb}_3\text{Sn}$  é formado pela reação de difusão entre o Sn da fase  $\alpha$ -bronze e o Nb dos filamentos. Dois exemplos de processos de produção relacionados ao processo do bronze são o método *in-situ* e o processo de estanho interno, que serão vistos a seguir.

### 2.3.2. O método *in-situ*

O princípio de produção *in-situ* de supercondutores de  $\text{Nb}_3\text{Sn}$  foi primeiramente introduzida por Tsuei, 1973. A técnica é baseada na insignificante solubilidade do Nb em Cu à temperatura ambiente. No estado líquido qualquer quantidade de Nb é miscível em Cu mas assim que a linha de líquidos (1700 °C) é cruzada, a maioria do Nb é precipitada na matriz de Cu. Abaixo de 1080 °C a solubilidade do Nb em Cu é da ordem de 1,5%p e do Cu em Nb é cerca de 2%p, sendo que estas composições são conservadas se o resfriamento é rápido. A solidificação da liga binária de CuNb resulta em uma estrutura dendrítica de Nb na matriz de Cu, que é dútil e pode ser deformada aplicando-se alguns tratamentos térmicos intermediários. Finalmente, uma quantidade de Sn é depositada na superfície do fio por imersão a quente ou eletrodeposição e são realizados tratamentos térmicos possibilitando condições para difusão do Sn no Cu e sua reação com o Nb. Os filamentos supercondutores não são contínuos, mas formados como fibras separadas provenientes do alongamento dos precipitados de Nb durante a deformação mecânica. A capacidade de transporte de corrente é obtida devido aos pequenos espaçamentos entre as fibras de  $\text{Nb}_3\text{Sn}$  e à possibilidade do tunelamento dos elétrons supercondutores entre pequenas barreiras de potencial. Esse efeito é chamado de Efeito de Proximidade. Boas revisões sobre supercondutores *in-situ* foram feitas por Roberge, 1981 e Bevk *et al.*, 1981.

### 2.3.3. A metalurgia do pó

O processo consiste na colocação de quantidades apropriadas de pós de Cu e Nb em tubos de Cu OFHC e deformação deste compósito por extrusão, forjamento e trefilação até as dimensões finais após vários embutimentos visando redução das partículas iniciais. Após a deformação, o material é composto de filamentos descontínuos originários da deformação longitudinal das partículas de Nb e Cu. A formação de  $\text{Nb}_3\text{Sn}$  é feita através de tratamentos térmicos de reação dos filamentos de Nb com Sn introduzido no último embutimento. O transporte de corrente acontece devido ao Efeito de Proximidade entre os filamentos, como no método *in-situ*.

Os avanços na utilização deste método aconteceram no Massachusetts Institute of Technology-MIT. Flukiger *et al.*, 1979, demonstrou a importância tecnológica deste método. Otubo *et al.*, 1983, utilizou este método para preparação de materiais utilizando-se grandes tamanhos de partículas, visando simular a produção em grande escala. Pourrahimi *et al.*, 1985, mostrou que os valores da densidade de corrente crítica aumentam com a quantidade de Nb até 50%pNb. Também foram utilizadas incorporações de elementos como o Ti, visando aumentar  $j_c$  através do aumento de  $B_{c2}$  do sistema.

#### 2.3.4. O método do estanho interno

Em contraste com o processo do bronze, a rota de estanho interno consiste na montagem de um compósito onde os três componentes Nb, Cu e Sn são separados. Os filamentos de Nb são colocados em uma matriz de Cu puro, onde o Sn é colocado no centro do *billet*. Como o encruamento por deformação não é severo para esses componentes, os tratamentos térmicos intermediários de recristalização não são necessários. Tratamentos térmicos subsequentes possibilitam que o Sn no núcleo se difunda na matriz de Cu e reaja com os filamentos de Nb.

O método do estanho interno foi desenvolvido principalmente como uma alternativa barata ao processo do bronze, desde que ele elimina o consumo de tempo pelos tratamentos térmicos intermediários e pela pré-fabricação do bronze.

A partir do primeiro trabalho apresentado por Zeitlin *et al.*, 1985, este método é utilizado para fabricação industrial de condutores que apresentam altas densidades de correntes críticas em baixos e altos campos magnéticos. As temperaturas de reação continuam sendo relativamente baixas, cerca de 700 °C, o que possibilita a utilização dos condutores em aplicações onde não é aconselhável a elevação da temperatura a valores muito altos. O método é altamente sensível à introdução de dopantes na fase Nb<sub>3</sub>Sn, em particular Ta e Ti (Suenaga *et al.*, 1985a). As suas principais vantagens são: não existe encruamento dos componentes, não há restrição da quantidade de Sn utilizada (em contraste com o método do bronze que tem limite ~13%pSn), maior fração volumétrica de Nb<sub>3</sub>Sn pode ser formada, o custo de produção é baixo e comparável ao do NbTi.

Este método está sendo utilizado pela Intermagnetics General Corporation-IGC para produção de condutores com altas densidades de correntes críticas para aplicação em altos campos magnéticos. Os filamentos de Nb são colocados em uma matriz de Cu OFHC com um núcleo de Sn puro. Dezenove conjuntos como este são embutidos em tubo de Ta, que funcionará como barreira de difusão do Sn, e então embutidos em tubo de Cu OFHC estabilizador. O conjunto final, com cerca de 5000 filamentos, é deformado até as dimensões finais. Neste processo, o Nb é dopado com 7%<sub>peso</sub>Ta (Nb-4%<sub>at</sub>Ta). Esse tipo de condutor foi utilizado nos projetos americanos US-Demonstration Poloidal Coil (US-DPC) e ITER. Os condutores apresentam altas densidades de corrente crítica e baixas taxas de perda de energia por ciclagem AC.

#### 2.3.5. O processo ECN

Desenvolvido pela Netherlands Energy Research Foundation (ECN) e pela HOLEC Wire, consiste de uma reação entre misturas de pós de NbSn<sub>2</sub> e de Cu com Nb (Elen *et al.*, 1977). Tubos de Nb são cheios com a mistura de pós e inseridos em tubos de Cu. Depois de embutidos na configuração desejada, o *billet* é deformado a frio até seu tamanho final. Tratamentos térmicos intermediários não são necessários já que todos os componentes são dúteis. A formação de Nb<sub>3</sub>Sn é realizada por difusão e reação a 675-700 °C por alguns dias. Durante a reação, primeiramente é formada uma fase intermediária de Nb<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> que é transformada em Nb<sub>3</sub>Sn. A camada reagida neste tipo de fio consiste de



grãos grandes e pequenos de  $\text{Nb}_3\text{Sn}$ . A diferença no tamanho de grão é grande: os grãos pequenos são menores que  $0,1\text{ }\mu\text{m}$  enquanto que os grãos grandes chegam a  $5\text{ }\mu\text{m}$ .

O processo ECN produz materiais com boas propriedades supercondutoras com respeito aos outros processos de produção e não há necessidade de tratamentos térmicos intermediários durante a fabricação. Os problemas deste método estão relacionados ao tamanho de filamento relativamente grande (cerca de  $50\text{ }\mu\text{m}$  em diâmetro, comparado com  $5\text{-}10\text{ }\mu\text{m}$  para o processo do bronze) e à alta sensibilidade a deformação, que pode degradar facilmente o material produzido.

#### 2.3.6. O processo jelly-roll

Uma outra versão modificada do processo do bronze é o chamado processo *jelly-roll* (rocambole). Esse processo foi apresentado pela Teledyne Wah Chang Albany-TWCA (McDonald *et al.*, 1983) visando a produção de compósitos de  $\text{Nb}_3\text{Sn}$ . Na versão modificada, *modified jelly-roll* (MJR), uma chapa de Nb de espessura entre  $0,05$  e  $0,5\text{ mm}$  é expandida com controle da distância de interconecção de  $5$  a  $150\text{ mm}$  terminando com abertura de  $45$  a  $85\%$  em área. Essa chapa de Nb é então enrolada com uma chapa de Cu de espessura apropriada ao redor de um núcleo de Sn. Isso forma o *jelly-roll*. Vários conjuntos como estes são colocados dentro de um tubo de Ta, Nb ou V que funciona como barreira de difusão do Sn. Esse conjunto final é colocado dentro de um tubo de Cu OFHC de espessura apropriada que funcionará como estabilizador. O compósito é extrudado e reduzido a fio fino por trefilação, da mesma forma que os outros processos convencionais. A difusão do Sn e a reação de formação do  $\text{Nb}_3\text{Sn}$  é realizada em temperaturas ao redor de  $700\text{ }^\circ\text{C}$  por vários dias. Essa temperatura é comum aos sistemas Nb-Sn na presença de Cu, que abaixa a temperatura de formação da fase  $\text{Nb}_3\text{Sn}$ .

As vantagens deste método são: é formada maior fração volumétrica de fase supercondutora, são obtidos menores tamanhos médios de filamentos pela deformação do Nb expandido. Uma desvantagem é a variação da composição da fase  $\text{Nb}_3\text{Sn}$  ao longo do fio devido à configuração do sistema e aos materiais utilizados. Esse método está sendo utilizado pela TWCA para produção de condutores com altas densidades de correntes críticas para aplicação em altos campos magnéticos. O Nb é dopado com  $1\%$  peso Ti. Esse tipo de condutor foi utilizado nos projetos americanos US-DPC, TPX e ITER. Os condutores apresentam altas densidades de corrente crítica e baixas taxas de perda de energia por ciclagem AC.

#### 2.3.7. O método da difusão sólido-líquido

O método da difusão sólido-líquido é baseado na reação entre Nb e uma liga de CuSn rica em Sn. De acordo com a descrição de Yamasaki *et al.*, 1982, é usada uma fase com  $12\%\text{atCu}$ , que é inserida em tubos de Nb. Os tubos de Nb são incorporados em uma matriz de Cu OFHC e o compósito é deformado sem tratamentos térmicos intermediários. Durante o tratamento térmico, a fase rica em Sn fundirá e reagirá com os tubos de Nb, resultando inicialmente na formação da fase  $\text{NbSn}_2$  que posteriormente se transformará

em  $\text{Nb}_6\text{Sn}_5$ , que não são supercondutoras. Em um estágio posterior da reação, a fase  $\text{Nb}_6\text{Sn}_5$  é transformada em  $\text{Nb}_3\text{Sn}$ . Como no método do estanho interno, os materiais que compõem o compósito são mantidos no estado puro durante todo o processo de fabricação, eliminando a necessidade de tratamentos térmicos intermediários de alívio de tensões posto que não há encruamento. Devido ao uso de liga rica em Sn como núcleo de reação, é possível a formação de grossas camadas de  $\text{Nb}_3\text{Sn}$  com tratamentos térmicos de poucos dias a  $700^\circ\text{C}$ , além da excelente deformabilidade desta liga.

Os condutores produzidos por este método apresentam densidades de corrente crítica acima daquelas obtidas no processo do bronze. O tamanho de grão pode ser controlado e mantido pequeno, o que otimiza o aprisionamento de fluxo. A principal desvantagem deste método é a alta sensibilidade a deformação que os condutores exibem. Como o processo utiliza núcleos ricos em Sn, durante o tratamento térmico aparecem vazios de Kirkendall devido à difusão do Sn no condutor. Esses vazios (buracos) tornam o condutor mais frágil e susceptível à degradação pela deformação durante o resfriamento e energização do supercondutor.

#### 2.4. Microestrutura da fase supercondutora e aprisionamento de fluxo magnético

A mais interessante e útil propriedade de um supercondutor é sua capacidade de transporte de altas correntes críticas em altos campos magnéticos com virtualmente nenhuma resistência elétrica. Como visto na seção 2.1, o movimento dos fluxóides, também chamado *flux flow*, causa aquecimento ôhmico e cessa com o transporte de corrente sem resistência. A introdução de centros de aprisionamento no supercondutor, que interagem com a estrutura de cada fluxóide, gera uma força atrativa de aprisionamento  $F_p$  entre os defeitos e o núcleo não supercondutor de cada fluxóide. Se a força de aprisionamento é suficientemente intensa, a ação da força de Lorentz pode ser equilibrada. A corrente crítica é definida quando a força de Lorentz é equilibrada pela força de aprisionamento e dada por  $\vec{j}_c \times \vec{B} = -\vec{F}_p$ .

As linhas de fluxo magnético interagem com os centros de aprisionamento porque as propriedades supercondutoras desses centros são diferentes daquelas do resto do supercondutor. A intensidade da interação é uma função da magnitude destas diferenças entre as propriedades supercondutoras. As diferenças podem ser pequenas, e se manifestam como uma diferença na temperatura crítica, campo crítico ou parâmetro de Ginzburg-Landau  $\kappa = \lambda/\xi$ , onde  $\lambda$  é a profundidade de penetração de campo e  $\xi$  é comprimento de coerência dos pares de Cooper. As diferenças podem ser grandes, como no caso onde os centros de aprisionamento são materiais não supercondutores. As maiores diferenças de propriedades, e portanto o mais intenso aprisionamento, deveriam aparecer quando os centros de aprisionamento são ferromagnéticos (Dew-Hughes, 1974).

Somente duas situações podem ser responsáveis pelo aprisionamento de fluxo na maioria dos materiais supercondutores: (a) pequenas diferenças em  $\kappa$ , vindas de mudanças na resistividade de estado normal devido à flutuações na composição interna da fase supercondutora, distribuições não uniformes de discordâncias ou transformações

numérico, pode-se notar que os valores obtidos de  $n$  diminuem com o aumento do campo magnético ou com a diminuição do tamanho de grão. A dependência de  $n$  com o campo magnético reflete o domínio do tamanho de grão para um  $j_c$  otimizado em baixos campos. A pronunciada saturação na região de altos campos significa que  $F_p$  é determinado predominantemente por  $B_{c2}$ . Este comportamento será usado na discussão da seção 2.6.

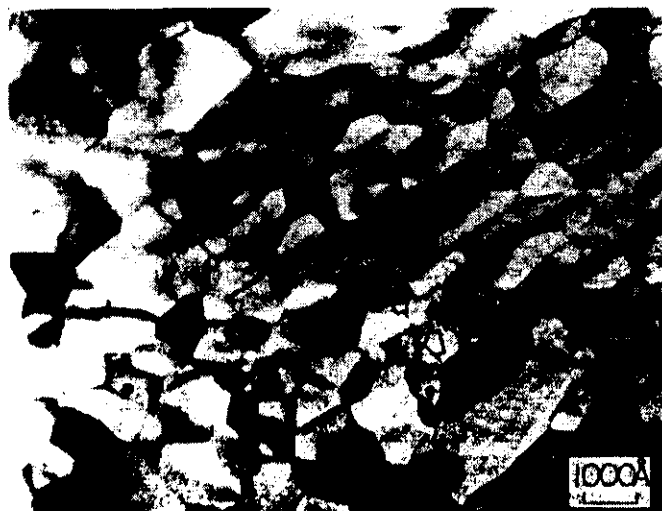


Fig. 2.5. Micrografia obtida por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) de uma amostra de  $Nb_3Sn$  produzida pelo método do bronze e tratada termicamente a  $750\text{ }^{\circ}\text{C}$  por 48 horas (Wu, 1983).

Após os conceitos vistos anteriormente sobre microestrutura e densidade de corrente de transporte  $j_c$ , pode-se dizer que os grãos pequenos são responsáveis pela boa capacidade de transporte de corrente desses supercondutores, enquanto que os grãos grandes não contribuem substancialmente para a densidade de corrente. A otimização da densidade de corrente crítica em  $Nb_3Sn$  é realizada pelo controle do tamanho dos grãos.

Um outro modo de aumentar-se o aprisionamento de fluxo é a introdução de fases normais na fase supercondutora, em adição à microestrutura já existente, numa tentativa de unir, ou misturar, os tipos de aprisionamento encontrados em vários materiais. Essa técnica é chamada de introdução de Centros Artificiais de Aprisionamento (CAA), ou *Artificial Pinning Centers* (APC).

A adição de CAAs ao  $Nb_3Sn$  foi demonstrado em filmes finos por Hammond *et al.*, 1979. Flükiger *et al.*, 1989 aplicou esta idéia em condutores práticos de  $Nb_3Sn$  através da introdução de CAA de Ta nos filamentos de Nb, usando metalurgia do pó. As misturas de pós de Nb com 3 a 8% de Ta foram processadas em compósitos na forma de barras, que foram extrudados em matriz de bronze. A metalurgia do pó é uma técnica bastante atrativa pois necessita menor redução total em área para obter a estrutura CAA fina. Entretanto, a mistura Nb+Ta encrua consideravelmente e tratamentos térmicos intermediários tendem a formar solução sólida de NbTa, eliminando os CAAs. A utilização de trefilação foi limitada a reduzir o material até obter tamanho de filamento de

30  $\mu\text{m}$  e o tratamento térmico final para formação do  $\text{Nb}_3\text{Sn}+\text{Ta}$  CAA, que precisou ser limitado a 680  $^\circ\text{C}$  para evitar a dissolução dos Ta CAAs, converteu somente uma pequena porcentagem dos filamentos. O uso de Ta mesh para CAAs em  $\text{Nb}_3\text{Sn}$  tem sido investigado pela Supercon (DeMoranville *et al.*, 1993), onde folhas expandidas de Ta são enroladas concentricamente com folhas de Nb e o conjunto é deformado até as dimensões finais. Essa técnica de *jelly-roll* está se mostrando promissora mesmo para fios convencionais de  $\text{Nb}_3\text{Sn}$  sem CAAs, como utilizado pela TWCA e visto na seção 2.3.6.

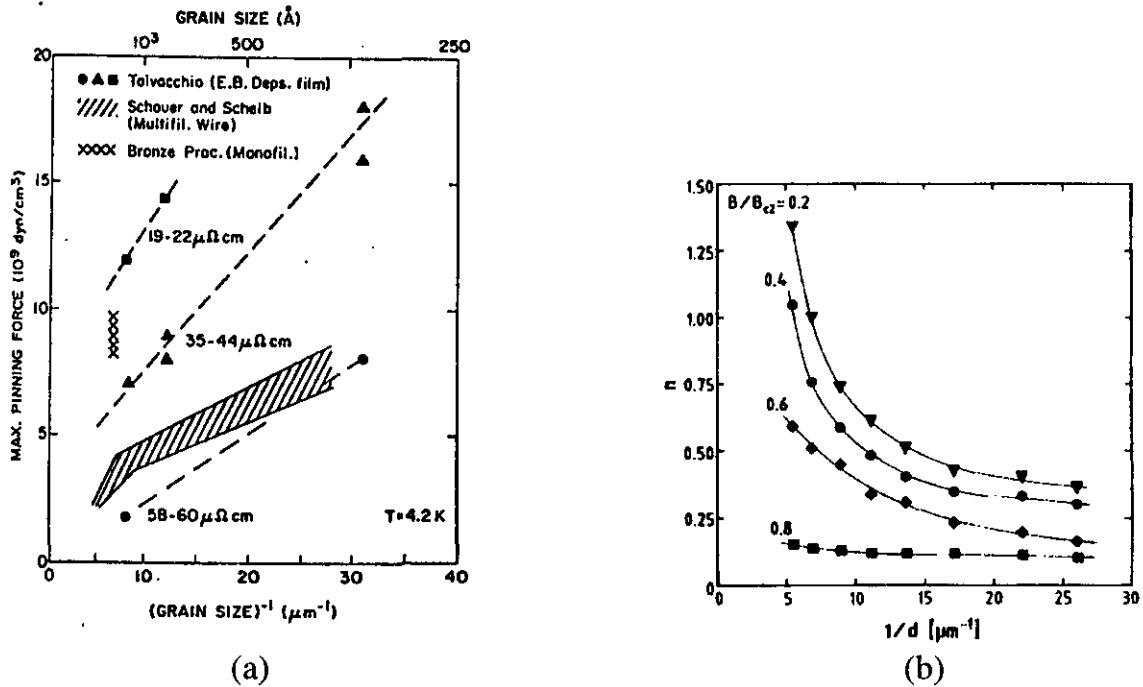


Fig. 2.6. (a)  $F_p$  máxima em função do inverso do tamanho de grão para condutores mono e multifilamentares fabricados pelo método do bronze e para filmes depositados por feixe de elétrons. (Suenaga, 1985b); (b) Dependência do expoente  $n$  da relação  $F_p \propto d^{-n}$  versus o inverso do diâmetro de grão para  $\text{Nb}_3\text{Sn}$  em diferentes campos magnéticos reduzidos (Küpfer *et al.*, 1988).

O uso alternativo de tubos de Cu no lugar do tubo de Ta tem sido investigado (Zhou *et al.*, 1993) onde pequenas quantidades de Cu CAA são usadas ( $\sim 12\%$  volume). Extrusões múltiplas são necessárias para a obtenção de tamanhos finos de CAAs.

O uso da metalurgia do pó para a produção de fios de  $\text{Nb}_3\text{Sn}$  com Cu CAA apresentando estrutura ultrafina de grãos, tamanho de grão menor que 20 nm, foi demonstrado recentemente por Thieme *et al.*, 1994. Neste trabalho, misturas de pós de Nb+Cu com várias composições diferentes foram utilizadas como filamentos em tubos de Cu. Foram produzidos fios com estruturas de Cu CAA com tamanhos de 20 nm e 5 nm, utilizando-se redução em área de aproximadamente  $10^7$ . Mostrou-se que a força de aprisionamento  $F_p$  aumentou rapidamente em baixos campos, quando comparada aos valores para fios convencionais de  $\text{Nb}_3\text{Sn}$ , demonstrando a validade da introdução de Cu (fase normal) na fase supercondutora.

2.5. A influência da deformação uniaxial nas propriedades supercondutoras

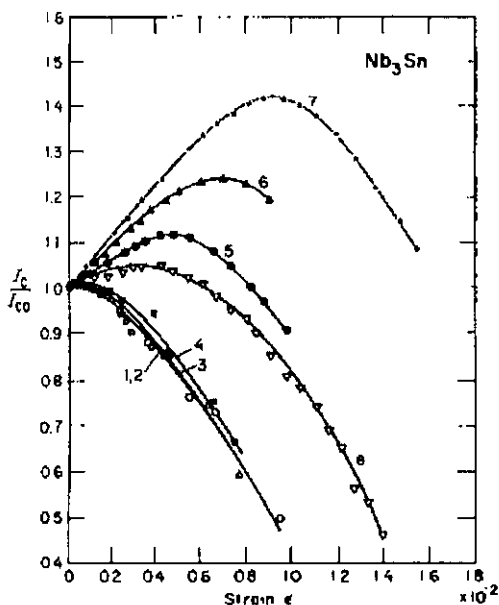
Um dos primeiros trabalhos sobre o efeito da deformação uniaxial nas propriedades supercondutoras foi publicado por Ekin, 1981. Para um melhor entendimento da influência da deformação nos parâmetros supercondutores deve ser notado que existe uma distribuição residual de tensão nos compostos supercondutores devido às diferenças nos coeficientes de expansão térmica entre os filamentos de Nb<sub>3</sub>Sn e a matriz não supercondutora. A tabela II.1 mostra algumas propriedades mecânicas dos elementos que fazem parte dos compósitos supercondutores.

Tabela II.1. Propriedades mecânicas dos componentes de supercondutores. A contração térmica ΔL/L é dada pelo resfriamento de 700 °C até 4,2 K (Ekin, 1981).

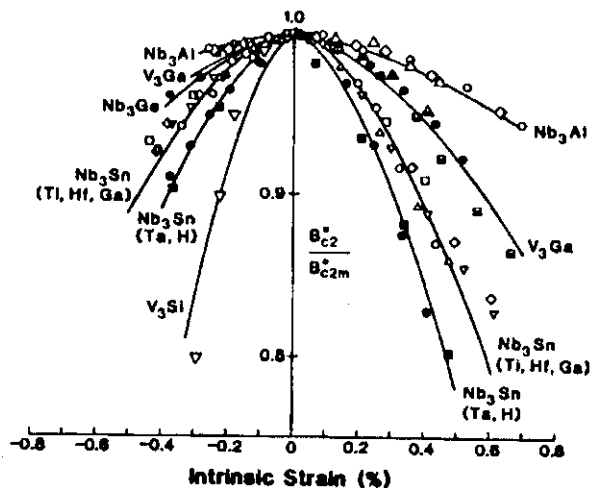
Componente	Módulo de Young E (GPa)	Contração térmica ΔL/L (%)	Expansão térmica α (10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup> )
Cu	124	-1,63	-16,8
Bronze	124	-1,68	-17,3
Nb	103	-0,68	-7,02
Ta	--	-0,61	-6,3
Nb <sub>3</sub> Sn	165	-0,74	-7,64
Nb <sub>3</sub> Al (Flükiger, 1986)	--	--	-8,61

Durante o resfriamento da temperatura de tratamento térmico (~700 °C) para a temperatura do hélio líquido (4,2 K) utilizado na caracterização supercondutora, a matriz tem maior contração que os filamentos, tal que uma pré-deformação compressiva, ε<sub>m</sub>, aparece nos filamentos. Esse efeito causa uma diferença entre a deformação aplicada externamente, ε, e a deformação efetiva no composto supercondutor, ε<sub>0</sub>, que pode ser encontrada pela relação ε<sub>0</sub> = ε - ε<sub>m</sub>.

Qualquer deformação efetiva (de compressão ou de tensão) degrada todos os três parâmetros críticos j<sub>c</sub>, T<sub>c</sub> e B<sub>c2</sub> (Ekin, 1981). Desde que a densidade de corrente crítica é o parâmetro mais importante para aplicações técnicas, a discussão posterior será restrita ao efeito da deformação em j<sub>c</sub> e no expoente n da transição supercondutora. A figura 2.7a mostra a dependência da densidade de corrente crítica em relação à deformação aplicada por tensão uniaxial. Algumas amostras apresentam um máximo em j<sub>c</sub>. É considerado que este máximo é devido à deformação compressiva inicial. Ao fazer o carregamento da amostra de teste, a deformação compressiva é gradualmente diminuída até zero, até que a deformação de tensão seja induzida. A máxima densidade de corrente é observada na deformação efetiva igual a zero, que significa que, neste ponto, a deformação aplicada externamente é ε = ε<sub>m</sub>. A variedade dos valores de ε<sub>m</sub>, como observado na figura 2.7a, é resultado das diferentes razões volumétricas de matriz para composto supercondutor. Uma alta razão volumétrica resultará em um alto valor de pré-deformação compressiva (curvas 5, 6 e 7), enquanto que uma baixa razão resultará em um baixo valor de pré deformação (curvas 1, 2, 3 e 4).



(a)



(b)

Fig. 2.7. (a) Densidade de corrente crítica  $j_c$  como uma função da deformação uniaxial aplicada por tensão. Resultados de 8 supercondutores tipo bronze (Ekin, 1981). (b) Campo magnético crítico superior  $B_{c2}$  versus deformação intrínseca  $\epsilon_0 = \epsilon - \epsilon_m$  para diferentes materiais (Ekin, 1984).

Tanto as deformações de compressão quanto as de tensão causam uma degradação na densidade de corrente crítica. Para pequenas deformações efetivas, esta degradação será reversível porque a remoção da carga possibilita que  $j_c$  retorne aos seus valores originais em deformação aplicada igual a zero. Este comportamento reversível é obviamente causado pela deformação elástica do composto supercondutor. Foi sugerido por Flükiger *et al.*, 1981, Suenaga e Welch, 1982 e Hoard *et al.*, 1981, que estes comportamentos de degradação das propriedades supercondutoras e reversibilidade são causados por uma transformação parcial do  $Nb_3Sn$  de uma rede cúbica para uma rede tetragonal, com  $c/a \approx 1,008$ . Esta fase tetragonal tem propriedades supercondutoras inferiores àquelas encontradas no  $Nb_3Sn$  cúbico. Quando a deformação efetiva excede um valor específico aparecem rachaduras nos filamentos supercondutores. De acordo com Ekin, 1981, esse valor de deformação é chamado de  $\epsilon_{irrev}$ , o limite de deformação irreversível. A remoção da carga sobre a amostra não leva ao valor original da densidade de corrente crítica obtida em deformação zero: a redução de  $J_c$  é permanente.

A figura 2.7b mostra a variação do campo magnético crítico superior normalizado ao seu valor máximo obtido em  $\epsilon_m$ ,  $B_{c2}/B_{c2m}$ , para vários compostos supercondutores. Pode ser visto que existe um comportamento universal para cada tipo de material supercondutor, o que sugere o escalonamento apresentado na seção seguinte.

## 2.6. O Escalonamento da Curva de Força de Aprisionamento Volumétrica

A densidade de força de aprisionamento volumétrica máxima  $F_p$  é definida como a força de Lorentz volumétrica da densidade de corrente crítica  $j_c$ . Matematicamente,  $-\vec{F}_p(B) = \vec{j}_c(B) \times \vec{B}$ . Experimentalmente,  $F_p$  é uma função da temperatura  $T$ , da indução magnética  $B$  e da microestrutura do material, que pode ser definida pela dimensão e espaçamento  $d_p$  dos centros de aprisionamento. Então,  $F_p = F_p(B, T, d_p)$ . A dependência da força de aprisionamento volumétrica  $F_p$  em função da indução magnética  $B$  é a propriedade mensurável de aprisionamento de fluxo mais importante em um supercondutor de alto campo. A forma da curva de  $F_p$  vs.  $B$  é importante porque ela sugere qual é o mecanismo elementar de aprisionamento de fluxo e, conseqüentemente, qual deve ser o tipo de defeito na microestrutura que causa esse aprisionamento. Essas idéias vêm de uma regra de aprisionamento de fluxo amplamente utilizada, chamada regra de escalonamento, que relaciona a curva de força de aprisionamento volumétrica com as propriedades das interações de aprisionamento elementares e os defeitos na microestrutura do material analisado.

Em princípio, a força de aprisionamento volumétrica pode ser obtida através de uma teoria microscópica para a interação de aprisionamento elementar e fazendo-se a soma das forças de aprisionamento elementares. O processo de soma faz a distinção entre a força de Lorentz e a força de aprisionamento elementar,  $f_p$ , que agem no fluxóide individual e suas quantidades totalizadas que são medidas macroscopicamente. O processo de derivação microscópica e sua soma é, em geral, muito mais difícil de ser realizado do que as medidas experimentais macroscópicas.

Se a densidade de centros de aprisionamento é muito alta, da ordem de  $10^{19}/m^2$ , cada centro de aprisionamento pode ser ocupado por um fluxóide tal que as forças elementares de aprisionamento podem ser somadas de uma maneira linear, chamada de soma direta ou total. Desta forma, a força de aprisionamento volumétrica pode ser escrita como  $F_p(b, T, d_p) = n(B, d_p) f_p(b, T, d_p)$  [em  $N/m^3$ ], onde  $b = B/B_{c2}$  é o campo magnético reduzido,  $B_{c2}$  é o campo magnético crítico superior do supercondutor e  $n(B, d_p)$  é a densidade de interações de aprisionamento, sendo determinada pela geometria dos centros de aprisionamento e a densidade de fluxóides  $n_f$  na amostra,  $n_f \approx B/\phi_0$  [ $1/m^3$ ], onde  $\phi_0$  é o quantum de fluxo  $\phi_0 = 2,07 \cdot 10^{-15}$  Wb (ou  $\phi_0 = 2,07 \cdot 10^{-7}$  G.cm<sup>2</sup>). Na verdade, será visto no capítulo 5 desta monografia que os melhores resultados aparecem quando o processo de soma e a determinação de  $f_p$  leva em consideração o aprisionamento coletivo de fluxo magnético (*Collective Pinning*) e a dispersão de  $f_p$  no material.

É natural relacionar-se a derivação microscópica com a medida experimental de  $F_p(B)$  através de uma relação de escalonamento da seguinte forma:

$$F_p(b, T, d_p) = C [B_{c2}(T)]^m A(d_p) b^p (1-b)^q \quad [\text{em } N/m^3] \quad (2.1)$$

proposta por Fietz e Webb, 1969. Nesta expressão, o comprimento de coerência supercondutor  $\xi(T)$  é incorporado em  $B_{c2}(T)$  e na constante  $C$  desde que

$\xi(T)=[\phi_0/2\pi B_{c2}(T)]^{1/2}$ . A dependência em temperatura da equação (2.1) é totalmente confinada à variação de  $B_{c2}$  com a temperatura.

Cada mecanismo de aprisionamento tem uma dependência distinta em campo magnético e temperatura. Por exemplo, para valores de  $p=1$ ,  $q=1$  e  $m=2$  temos a expressão para aprisionamento tipo núcleo (*core pinning*) no limite de soma direta, encontrado em NbTi. Para valores  $m=5/2$ ,  $p=1/2$ ,  $q=2$  temos aprisionamento por cisalhamento da rede de linhas de fluxo (*flux shearing*), encontrado em Nb<sub>3</sub>Sn (Kramer, 1973). Formas distintas da relação de escalonamento podem então ser associadas com cada mecanismo de aprisionamento, produzindo valores característicos para os expoentes  $m$ ,  $p$  e  $q$ . Essas relações são importantes, pois a natureza do mecanismo de aprisionamento pode ser conhecida sem um prévio conhecimento da microestrutura de defeitos do material. A dificuldade com qual informação microestrutural é obtida, a complexidade das teorias microscópicas e a dificuldade de realização de medidas dependentes da temperatura motivam a utilização da expressão 2.1 e as medidas experimentais de  $F_p(B)$ , que são obtidas mais facilmente.

É comumente aceito que um único mecanismo de aprisionamento está presente quando a forma da curva de  $F_p(B)$  medida não varia quando  $T$  ou  $d_p$  são alterados. Nestas situações é dito que  $F_p$  e a curva  $F_p(B)$  exibem escalonamento. A expressão 2.1 é chamada de regra de escalonamento. A natureza do mecanismo de aprisionamento pode ser deduzida pela comparação da forma da curva de  $F_p(B)$  medida com a curva resultante de um modelo microscópico. Muitas previsões de curvas de  $F_p(B)$  e seus valores associados do expoente  $m$  foram apresentados na literatura (Campbell e Evetts, 1972, Kramer, 1978, Dew-Hughes, 1974, Matsushita, 1983, Dew-Hughes, 1987). Ao contrário, se a forma de  $F_p(B)$  muda com  $T$ , isto é, mais que um mecanismo de aprisionamento contribuem significativa, diz-se que o material exibe “ausência de escalonamento”.

Devido à natureza separável da expressão de escalonamento, a dependência de  $F_p$  em relação a qualquer variável pode ser determinada pela fixação das outras ( $b$ ,  $T$  ou  $d_p$ ). As medidas experimentais de  $F_p$  deveriam ser realizadas sobre um grande intervalo de  $B$ ,  $T$  e  $d_p$ . Entretanto, desde que é muito mais conveniente realizar as medidas de aprisionamento de fluxo em hélio líquido,  $T = 4,2K$ , a prática comum é medir a forma da curva de  $F_p(B)$  para uma amostra em 4,2 K e assumir que isso representa adequadamente o mecanismo de aprisionamento elementar em qualquer outra situação de  $B$ ,  $T$  ou  $d_p$ . No entanto, esse procedimento às vezes leva a conclusões errôneas (Cooley, 1993).

Essa separabilidade também possibilita outra forma de verificação da presença de escalonamento para um determinado material. Fazendo  $F_{pmax}$  ser o valor máximo da força de aprisionamento volumétrica, o gráfico de  $F_p/F_{pmax}$  versus  $b$  deverá ser invariante em relação à temperatura. A figura 2.8 mostra este comportamento para vários materiais. Em particular, a fig. 2.8d mostra o comportamento da cerâmica supercondutora de alta temperatura de Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>8+x</sub>. O aprisionamento de fluxo para esse tipo de cerâmica parece ter mecanismo similar ao que aparece nos materiais A15 de Nb<sub>3</sub>Sn ou (Nb,Ta)<sub>3</sub>Sn com escalonamento dado pela equação (2.1) com expoentes  $p=0,62\pm0,04$  e  $q=1,8\pm0,1$ .



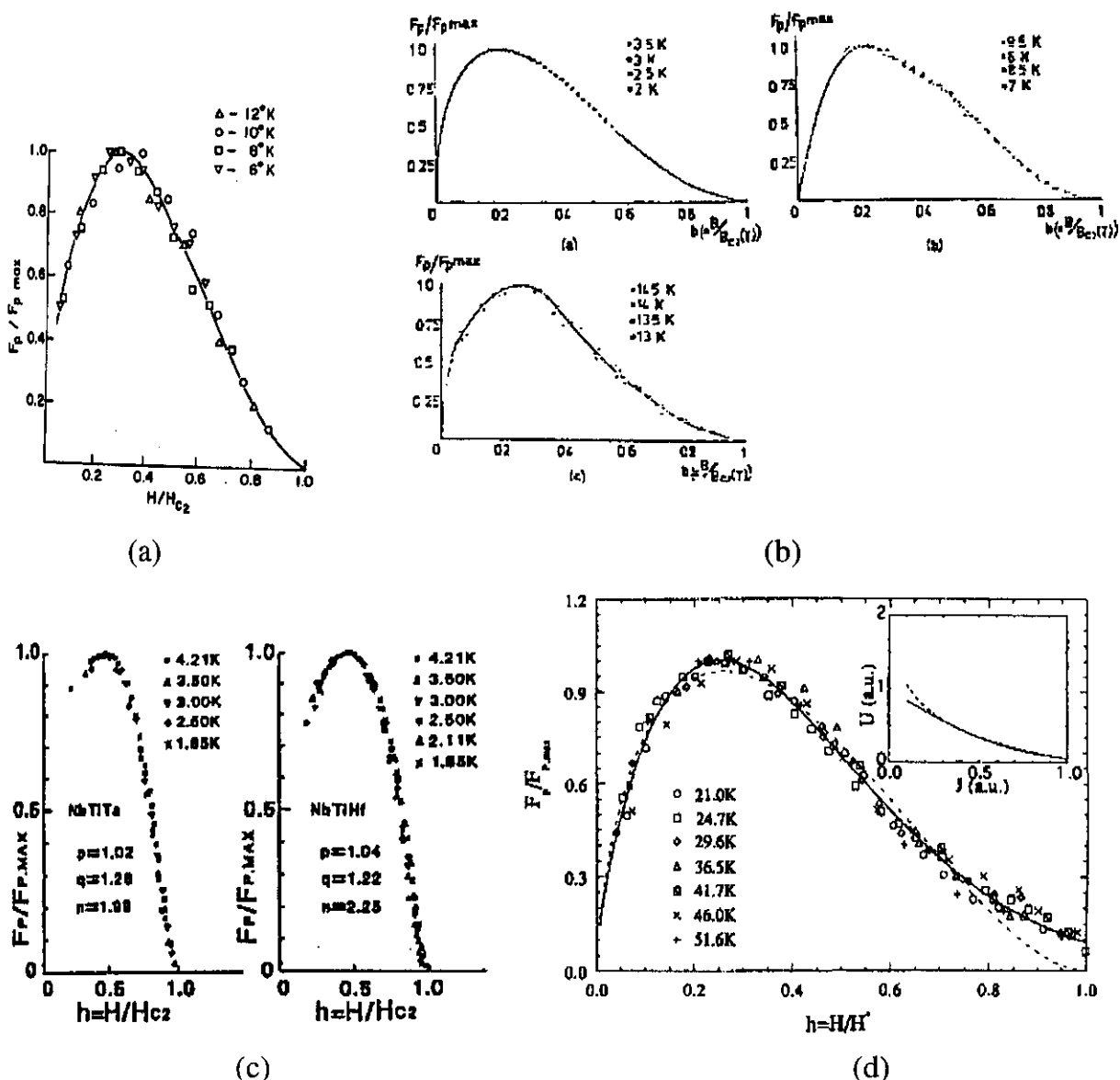


Fig. 2.8.  $F_p/F_{pmax}$  versus campo magnético reduzido  $b$  para vários materiais mostrando escalonamento. (a) Fita de Nb<sub>3</sub>Sn produzida pela GE (Haller *et al.*, 1971); (b) fio de (Nb,Ta)<sub>3</sub>Sn (Hampshire, 1985); (c) fios de NbTiTa e NbTiHf (Watanabe, 1985); (d) cerâmica de Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>8+x</sub> (Prischepa, 1996), neste caso  $H_{c2}$  é substituído pelo campo de irreversibilidade  $H^*$ .

Tem sido mostrado que a tensão compressiva ocorrida no Nb<sub>3</sub>Sn quando resfriado da temperatura de tratamento térmico ( $\sim 700$  °C) até 4,2 K influencia a corrente crítica  $I_c$  não somente através de um decréscimo das propriedades intrínsecas do supercondutor ( $T_c$  e  $B_{c2}$ ) mas também, provavelmente, através de uma transformação martensítica na fase Nb<sub>3</sub>Sn (Luhman, 1976, Madsen, 1979, Kroeger, 1980). Portanto, é necessário a inclusão dos efeitos da tensão compressiva na regra de escalonamento. Ekin, 1980, determinou que, para um dado material, o pico da força de aprisionamento acontecia sempre no

mesmo valor de campo magnético, independente da deformação gerada no material. Esse comportamento é essencial para a determinação de uma regra de escalonamento.

A figura 2.9 mostra o comportamento de  $B_{c2}(\epsilon)$  e  $F_p/F_{pmax}(b)$  para várias amostras de  $Nb_3Sn$ . Como mostrado na seção 2.5, o valor de  $\epsilon_0$  é definido como a deformação intrínseca que descreve o estado de deformação uniaxial do supercondutor. O valor  $\epsilon_m$  é definido como a deformação onde  $I_c$  e  $B_{c2}$  são máximos ou como a deformação devido à tensão de compressão proveniente da contração térmica diferencial entre os materiais do compósito. A deformação  $\epsilon_m$  é também chamada de pré-deformação e denota o ponto onde o supercondutor sofre o menor valor de  $\epsilon_0$ . Visando fazer uma análise geral dos dados experimentais encontrados na literatura e procurando remover a discrepância existente entre estes dados, que foram obtidos em materiais com diferentes taxas de pré-deformação, Ekin parametrizou a deformação  $\epsilon$  do supercondutor como  $\epsilon_0 = \epsilon - \epsilon_m$ .

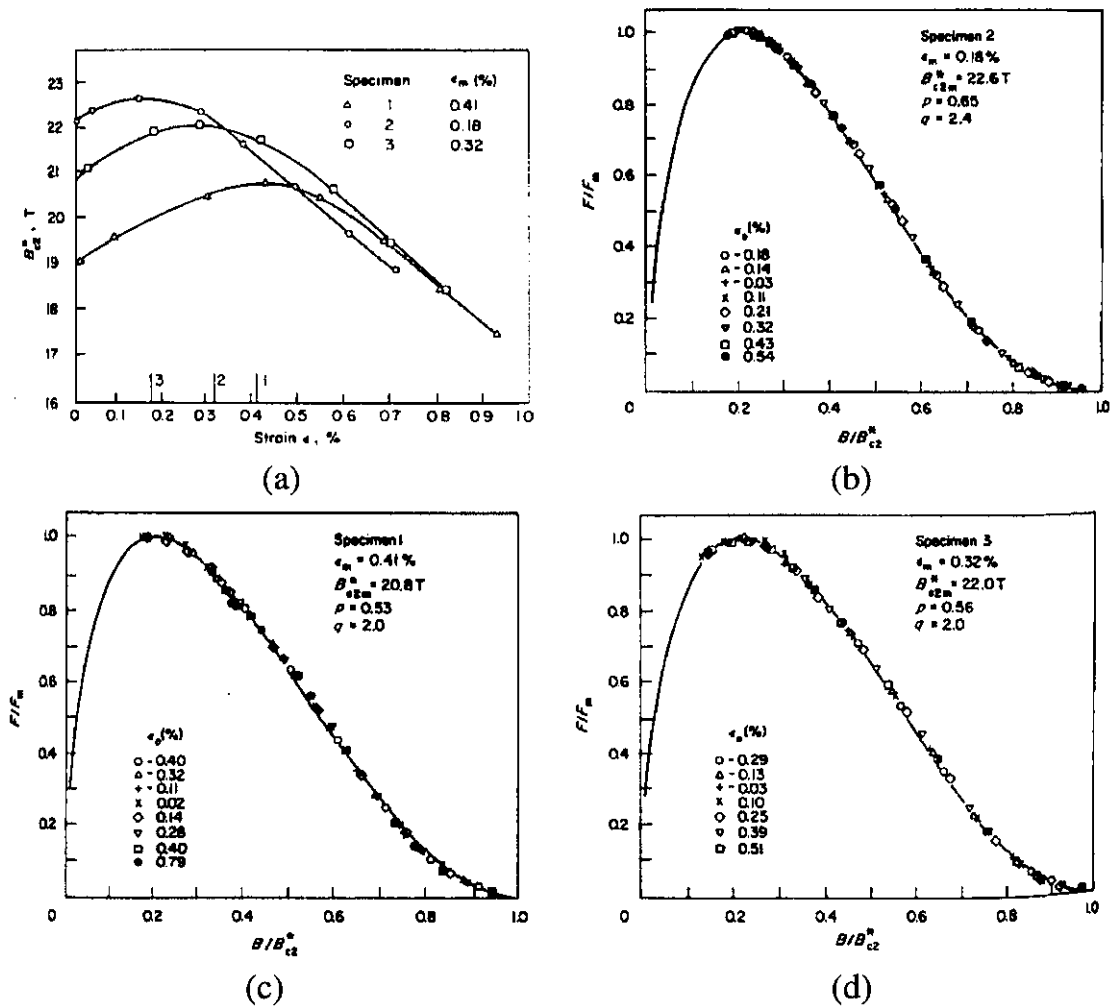


Fig. 2.9. (a)  $B_{c2}$  versus  $\epsilon$  para amostras de  $Nb_3Sn$ . O valor de  $\epsilon_m$  é encontrado como o valor de deformação onde  $B_{c2}$  é máximo; (b)-(d) Força de aprisionamento normalizada  $F_p/F_{pmax}$  versus campo reduzido  $b$  para amostras de  $Nb_3Sn$  com vários valores de deformação intrínseca  $\epsilon_0$  e de deformação máxima  $\epsilon_m$ . As amostras exibem escalonamento em deformação (Ekin, 1980).

Ekin modificou a equação 2.1 propondo uma regra de escalonamento incluindo deformação:

$$F_p = K(\epsilon) f(b) \quad ; \quad f(b) \propto b^p (1-b)^q \quad (2.2)$$

onde  $\epsilon$  é a deformação do condutor e  $K(\epsilon)$  é uma função da deformação, da temperatura reduzida  $t=T/T_c$ , do campo crítico termodinâmico a temperatura zero  $B_{c0}$ , do parâmetro  $\kappa$  de Ginzburg-Landau e da densidade e intensidade dos centros de aprisionamento, mas é independente do campo magnético. A influência da deformação poderia vir de todas estas quantidades. A parte dependente de campo,  $f(b)$ , é expressa em função do campo magnético reduzido  $b=B/B_{c2}(T,\epsilon)$  onde  $p$  e  $q$  são expoentes cujos valores variam dependendo do mecanismo de aprisionamento. A constante  $K(\epsilon)$  dependeria de  $B_{c2}(\epsilon)$  na forma  $K(\epsilon) \propto [B_{c2}(\epsilon)]^n$ . O parâmetro  $n$  se mostra surpreendentemente constante para um dado tipo de material supercondutor. Foi encontrado que  $n$  é aproximadamente  $1 \pm 0,3$  para  $Nb_3Sn$  puro, 1,2 para  $Nb_3Sn$  com adições de terceiros elementos, 1,4 para  $V_3Ga$ , 1,6 para  $Nb_3Ge$  e 4 para  $NbTi$ .

A unificação da dependência de  $F_p$  em relação à temperatura, campo magnético e deformação é feita por Ekin, 1980, resultando em:

$$F_p(B,T,\epsilon) = (1-a |\epsilon_0|^u)^n (1-t^2)^m f(b) \quad (2.3)$$

onde, para  $Nb_3Sn$ ,  $n \approx 1$ ,  $m \approx 5/2$ ,  $u=1,7$ ,  $t=T/T_c(\epsilon)$  e  $f(b)$  é dado pela Eq. 2.2. O valor de  $a$  é 900 para  $\epsilon_0 < 0$  e 1250 para  $\epsilon_0 > 0$ . Também foram encontradas expressões para  $T_c(\epsilon)$  e  $B_{c2}(T,\epsilon)$  como:

$$T_c(\epsilon) = T_{cm} (1-a |\epsilon_0|^u)^{1/w} \quad (2.4)$$

$$B_{c2}(T,\epsilon) = B_{c2m}(4,2K) (1-a |\epsilon_0|^u) \frac{1-t^2}{1-(4.2K / T_{cm})^2} \quad (2.5)$$

onde  $w = 3$ ,  $T_{cm}$  é o valor máximo da temperatura crítica independentemente da deformação e do campo magnético, e  $B_{c2m}(4,2 K)$  é o valor máximo de  $B_{c2}$  medido a 4,2 K, independente da deformação.

Esse tipo de unificação entre as dependências de  $F_p$  com relação à temperatura, campo magnético e deformação é de grande importância na caracterização e determinação do comportamento dos supercondutores em qualquer situação de operação. A figura 2.10 mostra o comportamento de um condutor de  $Nb_3Sn$  em três temperaturas 4,2, 10 e 14 K. Na verdade, isso gera uma superfície crítica J-B- $\epsilon$  (ou J-B-T- $\epsilon$ ) que caracteriza o supercondutor. Um tratamento mais geral sobre escalonamento pode ser encontrado em Rodrigues, 1989b.

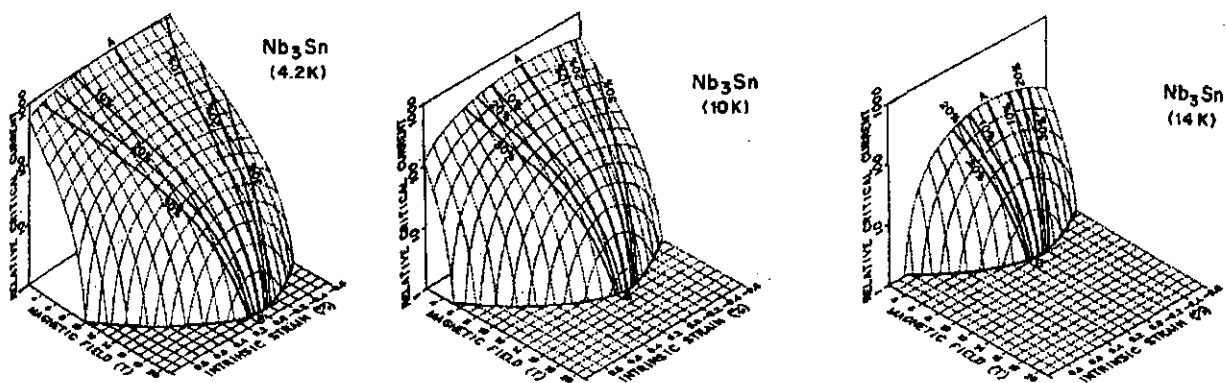


Fig. 2.10. Superfície crítica J-B-ε para supercondutor comercial de Nb<sub>3</sub>Sn em três diferentes temperaturas. A linha A-B representa o valor máximo da corrente crítica (livre de deformação) como função do campo magnético. Os pares de curvas correspondentes de cada lado da linha A-B representa a janela de deformação para projeto mecânico, que resultará em uma corrente crítica dentro da porcentagem de máximo indicada (Ekin, 1983).

## 2.7. Mecanismos de Aprisionamento de Fluxo Magnético em Supercondutores

Uma das maiores tarefas dos pesquisadores na área de supercondutividade é o entendimento microscópico dos mecanismos de aprisionamento de linhas de fluxo. Serão apresentados alguns modelos de maior relevância, bem como os fatores ratificando ou impedindo suas aplicações aos comportamentos de aprisionamento em supercondutores.

### 2.7.1. Modelo de Dew-Hughes para aprisionamento

Um dos primeiros trabalhos visando o entendimento do aprisionamento de fluxo foi apresentado por Dew-Hughes, 1974, que utilizou argumentos energéticos para a determinação das expressões da força de aprisionamento volumétrica dos supercondutores, dependendo do tipo de defeito existente no material. Neste trabalho foram utilizadas considerações sobre a natureza das interações entre linhas de fluxo individuais e os centros de aprisionamento, e da geometria destes centros. Não foram utilizados os conceitos de elasticidade da rede de vórtices.

A equação 2.2 pode ser dividida em duas partes: uma dependente da indução magnética  $B$  do material, chamada de  $f(b)$  na equação 2.3, e outra dependente da estrutura de defeitos, do valor de  $B_{c2}(T)$ , do estado de deformação e fatores geométricos do material. O aprisionamento depende então: do tipo de interação entre as linhas de fluxo e os centros de aprisionamento, da geometria e do tipo destes centros. Estas dependências são influenciadas por: a) a natureza supercondutora dos centros, porque é a diferença entre suas propriedades supercondutoras e as da matriz que determina a intensidade da interação local; b) o tamanho e espaçamento da microestrutura de aprisionamento comparados à profundidade de penetração supercondutora  $\lambda$ , porque o valor local de equilíbrio de  $B$  pode ser obtido somente quando essas dimensões forem maiores que  $\lambda$ ; c)

o tamanho dos centros comparado com o espaçamento da rede de linhas de fluxo  $a_0$  ( $a_0 = 1,07 \left( \frac{\phi_0}{B} \right)^{1/2}$ , onde  $\phi_0$  é o quantum de fluxo), porque isso determina o comprimento total de linha de fluxo e a natureza geométrica da interação; e d) a rigidez da rede de linhas de fluxo, que determina se os deslocamentos sofridos pelos fluxóides sob forças de aprisionamento locais são puramente elásticos e com resistência dos fluxóides vizinhos, ou se as forças de aprisionamento são suficientemente intensas para distorcer completamente a rede e possibilitar que cada linha de fluxo atue individualmente.

O tipo de interação foi separado em magnético e de núcleo, sendo que a última significa que existe interação direta do núcleo das linhas de fluxo com os centros de aprisionamento. A geometria dos centros pode ser: volume, quando as linhas de fluxo interagem com todo o volume do centro de aprisionamento; superfície, quando as linhas de fluxo interagem com a superfície dos centros (defeitos planares ou contornos de grãos); ou ponto, quando os centros podem ser considerados pontuais quando comparados com as dimensões das amostras e das linhas de fluxo (segregações ou fases normais espalhadas no material). Os tipos dos centros de aprisionamento podem ser dois: normal, quando o centro é um material normal localizado dentro da fase supercondutora; e  $\Delta\kappa$ , quando existem pequenas variações locais do parâmetro  $\kappa$  de Ginzburg-Landau devido à pequenas variações locais da resistividade de estado normal. A tabela II.2 mostra as funções  $f(b)$  para cada tipo de aprisionamento previsto e a posição dos máximos para essas funções. A tabela mais geral, com os outros termos de  $F_p$ , pode ser encontrada no trabalho original. A figura 2.11 mostra o comportamento de  $f(b)$ , normalizada em relação ao seu valor máximo, para os vários mecanismos de aprisionamento encontrados.

Apesar dos vários problemas existentes com as equações obtidas por Dew-Hughes, 1974, elas descreviam corretamente, na época, o comportamento de  $f(b)$  para vários materiais supercondutores. Por exemplo, para o  $Nb_3Sn$ , foi visto nas seções anteriores que a equação de  $F_p$  deve ser obtida para tipo de interação de núcleo e geometria do centro de aprisionamento tipo superfície (contorno dos grãos). O problema residia no tipo de centro de aprisionamento pois não era imediatamente aceito que a interação existe com o material normal segregado nos contornos de grão ou com a variação local de  $\kappa$ . A resposta veio da comparação das equações de Dew-Hughes com os dados experimentais para  $Nb_3Sn$ : a função que melhor descreve a dependência com o campo magnético reduzido é  $f(b) \propto b^{1/2} (1-b)^2$  e os dados experimentalmente obtidos de  $F_p(B)$  têm máximo em  $b \approx 0,2$ , o que indica que o centro de aprisionamento é do tipo normal, para o tratamento de Dew-Hughes.

O problema com o tratamento dado por Dew-Hughes reside nos termos independentes do campo magnético. Como pode ser visto na tabela II.2, todas as equações de  $F_p(b)$  são proporcionais a  $B_{c2}^2$  não importando o tipo de aprisionamento. Isso é verdade para um número muito restrito de supercondutores, como o caso do  $NbTi$ . Para o  $Nb_3Sn$ , por exemplo, a dependência obtida experimentalmente é  $B_{c2}^{5/2}$ . Além disso, podem ser citados alguns outros pontos desfavoráveis à utilização deste modelo:

- 1) Os comportamentos são derivados das interações individuais das linhas de fluxo com os centros de aprisionamento;

- 2) Não são utilizados os comportamentos elásticos e plásticos da rede de linhas de fluxo;  
 3) É suposto que todos os comportamentos de aprisionamento são regidos pelo balanço de energia, independentemente das características das microestruturas de cada material.

Mesmo assim, os comportamentos previstos por Dew-Hughes, 1974, são utilizados ainda hoje para o entendimento qualitativo do aprisionamento de fluxo em supercondutores. Isso vale mesmo para supercondutores de alta temperatura crítica.

Tabela II.2. Mecanismos de aprisionamento de acordo com Dew-Hughes, 1974.

Tipo de Interação	Geometria do centro de aprisionamento	Tipo do centro de aprisionamento	$F_p(b)$	$f(b)$	Posição do máximo de $F_p(b)$
Magnético	Volume	Normal	$\frac{S_v B_{c2}^2 b^{1/2} (1-b)}{\mu_0 \kappa^3}$	$b^{1/2} (1-b)$	$b = 0.33$
		$\Delta\kappa$	$\frac{S_v B_{c2}^2 b^{1/2} (1-2b) \Delta\kappa}{\mu_0 \kappa^4}$	$b^{1/2} (1-2b)$	$b = 0.17, 1$
Núcleo	Volume	Normal	$\frac{S_v B_{c2}^2 (1-b)^2}{5.34 \mu_0 \kappa^2}$	$(1-b)^2$	—
		$\Delta\kappa$	$\frac{S_v B_{c2}^2 b (1-b) \Delta\kappa}{2.67 \mu_0 \kappa^3}$	$b(1-b)$	$b = 0.5$
	Superfície	Normal	$\frac{S_v B_{c2}^2 b^{1/2} (1-b)^2}{4 \mu_0 \kappa^2}$	$b^{1/2} (1-b)^2$	$b = 0.2$
		$\Delta\kappa$	$\frac{S_v B_{c2}^2 b^{3/2} (1-b) \Delta\kappa}{2 \mu_0 \kappa^3}$	$b^{3/2} (1-b)$	$b = 0.6$
	Ponto	Normal	$\frac{V_f B_{c2}^2 b (1-b)^2}{4.64 \mu_0 a \kappa^2}$	$b(1-b)^2$	$b = 0.33$
		$\Delta\kappa$	$\frac{V_f B_{c2}^2 b^2 (1-b) \Delta\kappa}{2.32 \mu_0 a \kappa^3}$	$b^2 (1-b)$	$b = 0.67$

Notar que:  $S_v$  é a área superficial por unidade de volume projetada na direção da Força de Lorentz  $F_L$ ;  $V_f$  é a fração volumétrica do supercondutor ( $\approx a/\ell^3$ );  $a$  é a dimensão dos centros de aprisionamento paralela à direção da  $F_L$ ;  $\ell$  é o espaçamento dos centros de aprisionamento; e  $\mu_0 = 4\pi.10^{-7} \text{ N/A}^2$ .

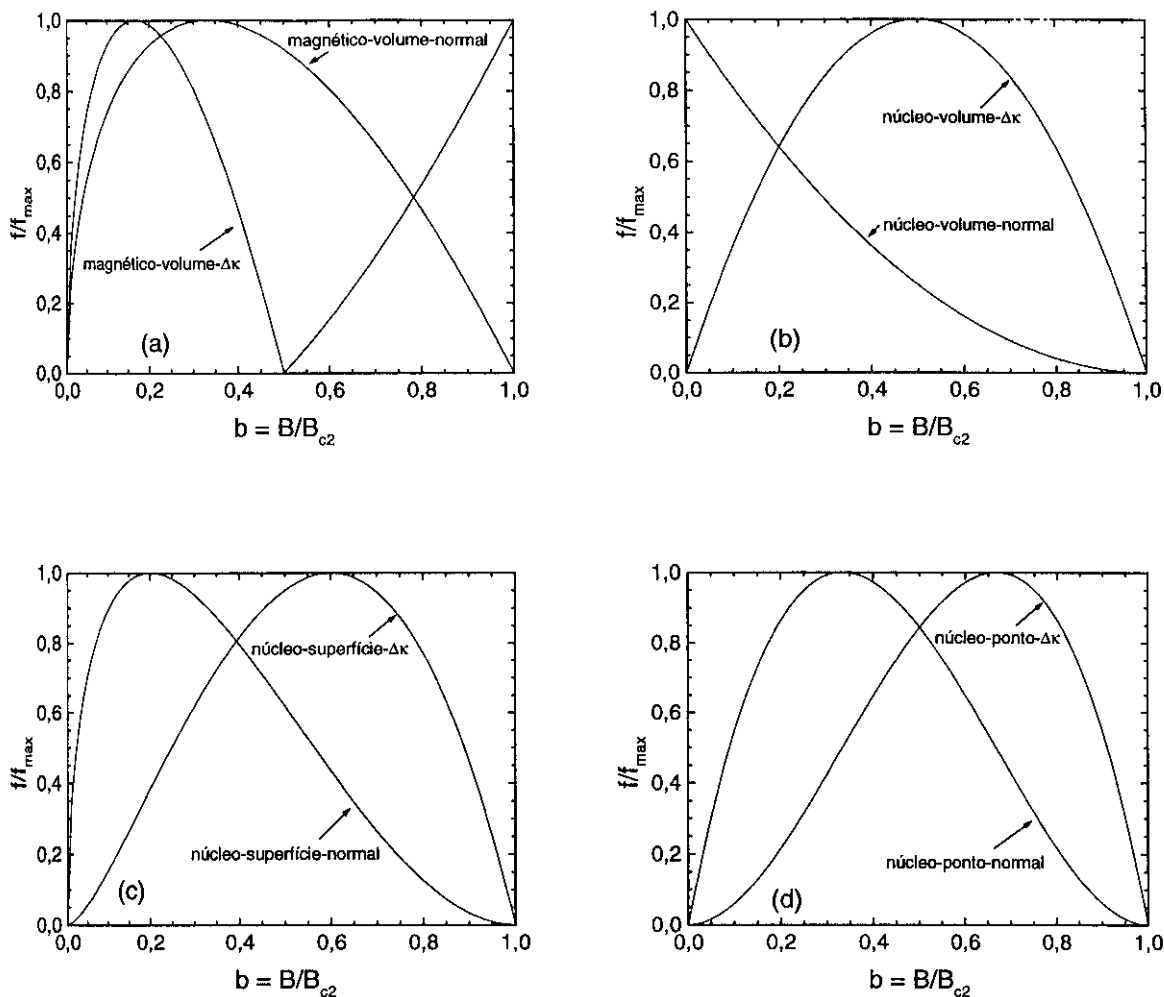


Fig. 2.11. Dependência de  $F_p$  com  $b$  mostrada na forma das funções  $f(b)$  obtidas por Dew-Hughes, 1974. As curvas foram normalizadas para seus valores máximos  $f_{\max}$  dados pelos pontos de máximo da Tabela II.2. Os tipos de aprisionamento estão mostrados como: (a) aprisionamento tipo magnético-volume; (b) aprisionamento tipo núcleo-volume; (c) aprisionamento tipo núcleo-superfície; (d) aprisionamento tipo núcleo-ponto.

### 2.7.2. Modelo do aprisionamento de fluxo pela tensão de cisalhamento

Kramer, 1973, desenvolveu um modelo para entender o aprisionamento de fluxo em supercondutores utilizando a premissa básica de que se a força de quebra de aprisionamento (*pin breaking force*) exceder a tensão de cisalhamento da rede de linhas de fluxo, o movimento dos fluxóides ocorrerá por cisalhamento. Ele usou um critério de criticalidade primeiramente proposto por Yamafuji e Irie, 1967, que assume que o movimento de fluxo é governado por um balanço de energia ao invés de um estado crítico de tensão. Quando as linhas de fluxo magnético começam a se mover, a rede dessas linhas é sujeita a uma força de Lorentz  $F_p = j_c B$  por unidade de volume. Se a rede avança

uma distância de espaçamento  $a_0$ , então uma quantidade de trabalho  $a_0 F_p$  é realizada, por unidade de volume. Esse trabalho é dissipado como energia armazenada elasticamente na rede de linhas de fluxo, que foi distorcida pelas forças de aprisionamento. Se cada centro de aprisionamento produz uma distorção elástica da rede que resulta em uma energia armazenada  $E_s$ , então o argumento de balanço de energia leva a  $F_p = 2\rho E_s / a_0$ , onde  $\rho$  é a densidade de centros de aprisionamento e o fator 2 aparece porque a rede é distorcida em uma direção por um centro de aprisionamento e, após passar por este centro, ela é distorcida na direção oposta. A densidade de energia elástica armazenada na rede de linhas de fluxo foi encontrada como  $\rho E_s = (C_{66}/24\pi^2)/(1-a_0\sqrt{\rho})^2$  e a força de aprisionamento por unidade de volume como

$$F_p = \frac{C_{66}}{12\pi^2 a_0 (1 - a_0 / D)^2} \quad (2.6)$$

onde  $D = \rho^{-1/2}$  é o tamanho dos centros de aprisionamento e  $C_{66}$  é o módulo de cisalhamento da rede de linhas de fluxo. Kramer, 1973 identificou  $D$  como sendo o tamanho médio dos grãos de  $Nb_3Sn$  nas amostras analisadas.

Kramer utilizou a expressão para  $C_{66}$  obtida por Labush, 1969 e Brandt, 1969:

$$\begin{aligned} C_{66} &= \frac{B_{c2}^2 b}{8\mu_0 \kappa^2} & \text{para } b < 0,5 \\ C_{66} &= \frac{0,13 B_{c2}^2 (1-b)^2}{\mu_0 \kappa^2} & \text{para } b > 0,5 \end{aligned} \quad (2.7)$$

que induzem uma discontinuidade em  $F_p$  em  $b \approx 0,5$ . Substituindo os valores de  $C_{66}$  dado pela equação 2.7 e de  $a_0$  na equação 2.6 tem-se, para altos campos

$$F_p = j_c B = 1,3 \cdot 10^{10} \frac{B_{c2}^{5/2} b^{1/2} (1-b)^2}{\kappa^2 (1 - a_0 / D)^2} \quad (2.8)$$

Após manipulação, essa equação pode ser reescrita, assumindo  $D \gg a_0$ , como

$$j_c^{1/2} B^{1/4} = \frac{1,14 \cdot 10^5}{\kappa} (B_{c2} - B) \quad (2.9)$$

Esse comportamento linear de  $j_c^{1/2} B^{1/4}$  é o observado experimentalmente em  $Nb_3Sn$  mas os valores de  $\kappa$  obtidos pela expressão 2.9 são muito pequenos (Suenaga *et al.*, 1980, Hampshire *et al.*, 1985).

Para o desenvolvimento do modelo acima, Kramer considerou a situação onde o aprisionamento é realizado por centros de aprisionamento na forma de linhas, paralelos às linhas de fluxo, situados em uma rede quadrada de espaçamento  $D$  (com  $D \gg a_0$ , o espaçamento da RLF). Esta distribuição de centros de aprisionamento é irrealista, mas



poderia ser obtida pelas linhas de interseção dos contornos de grãos em uma estrutura de grãos equiaxiais regulares. Neste caso, uma rede hexagonal seria mais representativa, mas não afetaria o desenvolvimento da teoria (Dew-Hughes, 1987). Alguns problemas fazem com que as equações 2.6-2.9 possam ser usadas apenas qualitativamente:

- 1) Para a expressão 2.6 ser verdadeira o deslocamento do fluxóide devido a cada centro de aprisionamento deve ser elástico e menor que  $a_0$ , e a densidade de centros de aprisionamento deve ser suficientemente baixa para que os centros vizinhos não interfiram entre si. Essas restrições são irrealistas para estes tipos de materiais;
- 2) A expressão utilizada para  $C_{66}$  é válida somente para altos campos quando  $b > 0,5$ . Isso será visto em mais detalhes no capítulo 5, onde serão discutidos em mais detalhes o aprisionamento pelos contornos de grãos e o cisalhamento de fluxo;
- 3) Como dito acima, a aplicação da equação 2.9 aos dados experimentais medidos em  $Nb_3Sn$  leva a valores do parâmetro  $\kappa$  muito pequenos;
- 4) A equação 2.8 depende fracamente do tamanho de grão  $D$ , o que é contrário ao senso comum e aos experimentos. A teoria de Kramer pode ser aceita somente quando  $F_p$ , a força de Lorentz real no momento de movimento de fluxo, é maior que  $F_L$ . Quando  $D \approx 12\pi a_0$  encontra-se, das equações acima, que  $F_p^* \approx F_{Lmax} \approx F_p$ , e quando  $D < 12\pi a_0$  encontra-se que  $F_p^* > F_{Lmax} > F_p$ . Para um material com tamanho de grão de 100 nm, um valor bastante realista, num intervalo de campo entre 1 e 25 T, o valor de  $D$  calculado varia de  $2a_0$  até  $10a_0$ , que cai no segundo caso e  $F_{Lmax}$  será sempre maior que  $F_p$  e a teoria de Kramer deve ser considerada inaplicável;
- 5) É implícito na dedução de Kramer que a força de aprisionamento máxima  $F_p$  (força de Lorentz crítica) é sempre maior que a força de Lorentz máxima  $F_{Lmax} = \frac{C_{66}}{\pi(D - a_0)}$ , que pode ser mantida pela rede de fluxo elástica. Entretanto, se  $F_p$  nunca exceder  $F_{Lmax}$ , então as equações devem ser recalculadas levando a um valor  $F_p^* = 12a_0 C_{66} / D^2$ . Isso leva a uma dependência em  $b$  da forma  $b^{-1/2}(1-b)^2$  que não é observada. Além disso, também não é observada a dependência de  $F_p$  com  $1/D^2$ .

Mesmo com esses vários problemas, as equações de Kramer, ou mais especificamente o comportamento linear de  $j_c^{1/2} B^{1/4}$  com  $B$ , são muito utilizadas para o entendimento e determinação dos parâmetros supercondutores  $\kappa$  e  $B_{c2}$  dos materiais analisados. Novamente, é surpreendente que equações com tantos problemas descrevam tão bem o comportamento experimental de vários supercondutores.

### 2.7.3. Teoria de Aprisionamento Coletivo de Vórtices (*Collective Pinning*)

Larkin e Ovchinnikov, 1979, estabeleceram um limite de aplicação da teoria de elasticidade para a rede de linhas de fluxo (RLF). Para um material supercondutor sem defeitos haveria, em princípio, uma rede de vórtices perfeita. No entanto, na presença das inhomogeneidades, esta ordem de longo alcance desaparece e esses defeitos induzem o aparecimento de regiões de ordem de curto alcance. Essa ordem de curto alcance define

um volume de coerência  $V_c$ , onde os vórtices estão arranjados periodicamente (a rede de vórtices é perfeita dentro de  $V_c$ ). Quando há uma corrente elétrica abaixo do valor crítico  $I_c$ , cada um dos volumes  $V_c$  se desloca por uma distância menor que  $\xi$ , independentemente, frente à força de Lorentz que é compensada pela força de aprisionamento que surge. Esse comportamento é devido ao fato que a rede é quase regular e os centros de aprisionamento são distribuídos randomicamente. A máxima força  $F_p$  atuando sobre o volume  $V_c$  é igual a  $f_p N^{1/2}$ , onde  $f_p$  é a força individual de interação de um centro de aprisionamento com a rede de fluxo e  $N$  é o número de centros no volume  $V_c$ . Em uma densidade de fluxo magnético  $B$  da ordem de seu valor crítico  $B_{c2}$ , cada centro de aprisionamento interage com a rede com uma força da ordem de  $f_p$ . Pode-se notar que  $N=n_p V_c$ , onde  $n_p$  é a densidade de centros em  $V_c$ .

A densidade de corrente crítica  $j_c$  é expressa através da força de aprisionamento atuando sobre um volume unitário. A força máxima de aprisionamento por unidade de volume é dada por:

$$F_p = \vec{j}_c \times \vec{B} = \frac{f_p N^{1/2}}{V_c} = f_p \left( \frac{n_p}{V_c} \right)^{1/2} = \frac{f_p n_p}{(n_p V_c)^{1/2}} \quad (2.10)$$

A ordem de magnitude deste volume  $V_c$  pode ser encontrada por simples considerações de energia. A energia de interação de um centro de aprisionamento com a rede de fluxo é igual a  $E_{int}=f_p a_0$ , onde  $a_0$  é o parâmetro da rede de linhas de fluxo. Para inomogeneidades randomicamente distribuídas, a energia de interação por unidade de volume  $V_c$  é igual a  $f_p a_0 N^{1/2}/V_c = f_p a_0 n_p^{1/2}/V_c^{1/2}$ .

Os contornos do volume são deslocados de uma distância da ordem de  $a_0$ , que cria um aumento na energia elástica da RLF. A variação da energia livre total  $\delta F$  por unidade de volume devido à presença de inomogeneidades é dada pela energia elástica armazenada pela RLF ao se deformar. A expressão geral para a energia elástica  $W$  armazenada pela RLF, considerando sua configuração triangular e sua característica bidimensional é:

$$W = \frac{1}{2} C_L (\epsilon_1 + \epsilon_2)^2 + \frac{1}{2} C_{44} (\epsilon_4^2 + \epsilon_5^2) + \frac{1}{2} C_{66} \epsilon_6^2 \quad (2.11)$$

onde  $\epsilon_i$  são as deformações da rede;  $C_{44}$  é o módulo de deflexão em relação ao eixo  $z$ , mantendo a seção transversal no plano  $xy$  constante;  $C_{66}$  é o módulo de cisalhamento no plano  $xy$ ; e  $C_L = C_{11} - C_{66}$ , onde  $C_{11}$  é o módulo de compressão da RLF. Para muitas aplicações a rede de fluxo é incompressível ( $C_{11} \approx \infty$ ) e tem-se  $\epsilon_1 = \epsilon_2 \approx 0$ . Com isso obtém-se a expressão final para a energia total:

$$\delta F = C_{66} \left( \frac{a_0}{R_c} \right)^2 + C_{44} \left( \frac{a_0}{L_c} \right)^2 - \frac{f_p a_0 n_p^{1/2}}{V_c^{1/2}} \quad (2.12)$$

onde  $R_c$  e  $L_c$  são os comprimentos transversal e longitudinal da região  $V_c$ .

Esse volume de coerência  $V_c$  pode ser identificado como o volume efetivo de aprisionamento que é sentido pelas linhas de fluxo. No supercondutor de NbTi esse volume de coerência poderia ser identificado como sendo as paredes das células de discordâncias e pelos precipitados de  $\alpha$ -Ti. No  $Nb_3Sn$ , esse volume  $V_c$  pode ser relacionado ao tamanho de grão mais efetivo no aprisionamento ou ao tamanho médio desses grãos.

Alguns esclarecimentos quanto ao significado físico dos conceitos da teoria de aprisionamento coletivo de vórtices foram introduzidas por Brandt, 1985. Esse trabalho procurou introduzir a distribuição estatística das interações de aprisionamento no trabalho original de Larkin e Ovchinnikov. Brandt sugeriu que:

1) Dentro de um volume de coerência  $V_c$  quase rígido e movendo-se coerentemente, contendo  $n_p V_c$  centros de aprisionamento, as forças elementares de aprisionamento  $\vec{f}_i$  são estatisticamente independentes quando as posições dos centros não são relacionadas. A força  $\vec{f}_i$  é a força que o  $i$ -ésimo centro exerce sobre a RLF. A força total média sobre um conjunto de tais sistemas, neste volume  $V_c$ , desaparece pois as  $\vec{f}_i$  são anuladas aos pares. No entanto, a flutuação estatística, ou a raiz quadrada média, dessa força individual não desaparece e deve ser interpretada como a força total de aprisionamento em  $V_c$ . A força  $F_p$  volumétrica é então obtida da divisão desta flutuação por  $V_c$ :

$$F_p = j_c B = \frac{\left( n_p V_c \left\langle \vec{f}_i^2 \right\rangle_{\text{centros}} \right)^{1/2}}{V_c} = \left( \frac{W}{V_c} \right)^{1/2} \quad (2.13)$$

onde  $W = n_p \left\langle \vec{f}_i^2 \right\rangle_{\text{centros}} = \left\langle \vec{f}^2(\vec{r}) \right\rangle_{\text{volume}} = n_p f_p^2$  é a energia de interação entre as linhas de fluxo e o centro de aprisionamento. Notar os diferentes *ensembles* de médias: centro, sobre os centros de aprisionamento; volume, sobre o volume destes centros;

2) O volume de coerência  $V_c$ , ou seu diâmetro  $2R_c$  e seu comprimento ao longo das linhas de fluxo  $2L_c$ , é estimado pela função de autocorrelação  $g(\vec{r})$  do campo de deslocamento  $\vec{u}(\vec{r})$  das linhas de fluxo causado pelos centros de aprisionamento.  $V_c$  é definido como a região dentro da qual  $|\vec{u}(\vec{r})|$  é menor que o alcance  $r_p$  das forças de aprisionamento:

$$g(\vec{r}) = \left\langle \left| \vec{u}(\vec{r}) - \vec{u}(0) \right|^2 \right\rangle_{\text{conjunto}} < r_p^2 \quad (2.14)$$

Os comprimentos  $R_c$  e  $L_c$  e a função  $g(\vec{r})$  dependem da dimensionalidade do problema. A forma de  $V_c$  resultante da condição 2.14 é um elipsóide com volume  $(4\pi/3)R_3^2 L_3$  quando  $D=3$ ; um círculo com área  $\pi R_2^2$  ( $D=2$ ) quando o aprisionamento no material é tão fraco que as linhas de fluxo não se curvam apreciavelmente e pode-se desprezar a terceira dimensão; ou o comprimento  $2L_1$  ( $D=1$ ) quando existe o aprisionamento de linhas de fluxo isoladas e por linhas de discordâncias em cristais.

3) No limite de aprisionamento fraco as forças  $\vec{f}_i$  não são correlacionadas e, calculando-se  $g(\vec{r})$  através das condições do item 2 acima, pode-se observar que  $g(\vec{r})$  é proporcional à energia de interação  $W$ .

Após essas 3 suposições, a expressão 2.12 fica modificada para

$$\delta F = C_{66} \left( \frac{r_p}{R_c} \right)^2 + C_{44} \left( \frac{r_p}{L_c} \right)^2 - \frac{f_p n_p^{1/2} r_p}{V_c^{1/2}} \quad (2.15)$$

Brandt encontrou expressões para o volume  $V_c$  e para a força de aprisionamento  $F_p = j_c B$  dependendo da dimensionalidade do problema:

$$\begin{aligned} \underline{D=3} \quad R_3 &= (8\pi r_p^2 C_{44}^{1/2} C_{66}^{3/2}) / W & L_3 &= (C_{44} / C_{66})^{1/2} R_3 \\ F_p &= j_c B = \frac{(\sqrt{3/2} / 32\pi^2) W^2}{r_p^3 C_{44} C_{66}^2} = \frac{3,88 \cdot 10^3 W^2}{C_{44} C_{66}^2 r_p^3} \end{aligned} \quad (2.16)$$

$$\begin{aligned} \underline{D=2} \quad R_2 &= r_p C_{66} \left| \frac{8\pi d}{W \ln(2 / a R_2)} \right|^{1/2} \\ F_p &= j_c B = \frac{W}{r_p d C_{66}} \left| \frac{\ln(2 / a R_2)}{8} \right|^{1/2} \end{aligned} \quad (2.17)$$

onde  $a = (\alpha / C_{66})^{1/2}$ ,  $\alpha$  é o parâmetro de Labush

$$\begin{aligned} \underline{D=1} \quad L_1 &= 2r_p C_{44} (\tilde{a} / n_f W)^{1/2} \\ F_p &= j_c B = (n_f W)^{2/3} \frac{\ell^{1/9}}{2^{8/9} r_p^{4/9} C_{44}^{1/3}} \end{aligned} \quad (2.18)$$

onde  $\tilde{a} = (\alpha / C_{44})^{1/2}$ ,  $\alpha$  é o parâmetro de Labush,  $n_f$  é a densidade de linhas de fluxo,  $1 / \sqrt{n_f}$  é o espaçamento destas linhas e  $\ell$  é um comprimento aproximadamente igual a  $n_f^{-1/2} / 2\pi$ .

Essas expressões também podem ser encontradas através da minimização da energia livre  $\delta F$  dada pela equação 2.15.

Como dito anteriormente, as constantes elásticas obtidas por Labush, 1967 e 1969, foram baseadas na teoria de Ginzburg-Landau e são válidas para temperaturas próximas de  $T_c$ . Um tratamento mais geral utiliza a teoria microscópica de Gor'kov e resulta em constantes elásticas válidas para todo intervalo de temperaturas. Em baixas temperaturas, as modificações obtidas não alteram substancialmente aquelas obtidas por Labush. Brandt, 1986, encontrou as constantes elásticas  $C_{66}$ ,  $C_{44}$  e  $C_{11}$ , válidas para os intervalos de  $\kappa$  entre  $0,707 < \kappa < \infty$  e de campo reduzido entre  $(2\kappa^2)^{-1} < b < 1$ , como sendo:

$$C_{66}(b, \kappa) \approx \frac{B_{c2}^2}{8\mu_o \kappa^2} \left(1 - \frac{1}{2\kappa^2}\right) b(1-b)^2 (1 - 0,58b + 0,29b^2) \quad (2.19)$$

$$C_{11}(k) = \frac{B_{c2}^2}{\mu_o} \left(1 - \frac{1}{2\kappa^2}\right) (1 + k^2 \lambda'^2)^{-1} (1 + k^2 \xi'^2)^{-1} \quad (2.20)$$

$$C_{44}(k) = \frac{B_{c2}^2}{\mu_o} [(1 + k^2 \lambda'^2)^{-1} + k_B^{-2} \lambda'^{-2}] \quad (2.21)$$

onde  $k$  é o vetor de onda do campo periódico de deslocamento (ou do espaço recíproco),  $\lambda = \kappa \xi$  é a profundidade de penetração magnética de London,  $\xi = (\phi_o / 2\pi B_{c2})^{1/2}$  é o comprimento de coerência supercondutor de Ginzburg-landau,  $\lambda' = \lambda(1-b)^{-1/2}$  é uma profundidade de penetração efetiva,  $k_B = (2b)^{1/2} / \xi$  é o raio da zona de Brillouin,  $\xi' = \xi(2-2b)^{-1/2}$  é o comprimento de coerência efetivo. As constantes elásticas terão unidades SI em  $N/m^2$ .

No limite de  $k \rightarrow 0$ , as expressões 2.19 a 2.21 tendem aos valores encontrados por Labush e dados pela equação 2.7. Para valores altos de  $\kappa$ , os termos em  $1/\kappa^2$  podem ser negligenciados. O termo com o comprimento de coerência efetivo  $\xi'$  é importante somente quando  $B \rightarrow B_{c2}$ . Para muitas aplicações a RLF é incompressível e tem-se  $C_{11} \approx \infty$ . A libertação completa, ou seja, o ponto onde as linhas de fluxo ficam completamente livres para se movimentarem ocorre na superfície da Zona de Brillouin onde  $k=k_B$ . Neste ponto a constante  $C_{44}$  fica com o valor:

$$C_{44}(k) = \frac{B_{c2}^2}{\mu_o} \frac{b(1-b)}{\kappa^2} \quad (2.22)$$

que é o valor originalmente obtido por Larkin-Ovchinnikov, 1974. Brandt, 1986a, calculou o comprimento de correlação  $r_p$  como sendo  $r_p = 0,195a_o$ , onde  $a_o$  é o parâmetro da rede de linhas de fluxo.

A aplicação das teorias de aprisionamento coletivo a supercondutores de  $Nb_3Sn$  foi realizada anteriormente (Rodrigues, 1989a e Rodrigues, 1990). Uma revisão mais

completa sobre as teorias de aprisionamento coletivo de vórtices pode ser encontrada em Rodrigues, 1989a e Bormio Nunes, 1985 e 1993.

O problema com as equações para aprisionamento coletivo obtidas por Larkin e Ovchinnikov, 1979 e por Brandt, 1985 é que elas utilizam somente a elasticidade da rede de linhas de fluxo e não utilizam os conceitos de plasticidade desta rede. É sabido que a rede de linhas de fluxo em altos campos e altas correntes, que são as situações normalmente encontradas nas aplicações supercondutores de interesse, se deforma plasticamente (Brandt, 1986 e 1995). Um tratamento mais completo utilizando tanto a elasticidade quanto a plasticidade da rede de linhas de fluxo, bem como a aplicação para NbTi e Nb<sub>3</sub>Sn, foi feito em Bormio Nunes, 1993 e Bormio Nunes, 1994.

Deve-se notar que a utilização da constante elástica de cisalhamento  $C_{66}$  obtida por Brandt, 1986 para quaisquer valores de campo magnético e temperatura nas equações de Kramer (Eq. 2.6) leva a valores de  $F_p$  não encontrados experimentalmente. A figura 2.12 mostra a comparação dos comportamentos das partes dependentes do campo magnético reduzido nas equações de Labush,  $f_{\text{Labush}}(b)$ , e de Brandt,  $f_{\text{Brandt}}(b)$ , para a constante  $C_{66}$ . Para Labush, a equação 2.8 resulta em  $f_{\text{Labush}}=b^{1/2}(1-b)^2$ . Para Brandt, o uso da equação 2.19 na equação 2.6, após as considerações sobre os valores altos do parâmetro  $\kappa$  de Ginzburg-Landau, leva a  $f_{\text{Brandt}}=b^{3/2}(1-b)^2(1-0,58b+0,29b^2)$ . Note que o uso da constante de cisalhamento de Brandt leva a uma forma de  $F_p$  longe daquela encontrada experimentalmente e com máximo em  $b = 0,4$ .

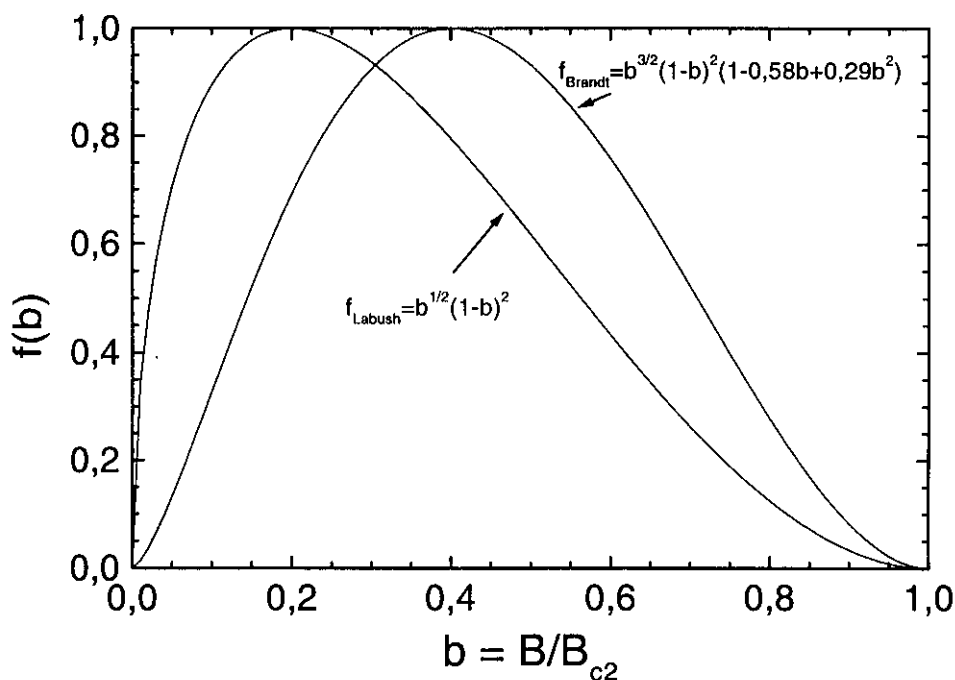


Fig. 2.12. Comparação da parte dependente do campo magnético reduzido da força de aprisionamento  $F_p$  quando utilizando as constantes elásticas de cisalhamento  $C_{66}$  obtidas por Labush,  $f_{\text{Labush}}$ , e por Brandt,  $f_{\text{Brandt}}$ . O comportamento de  $f_{\text{Labush}}$  é o encontrado experimentalmente.

## 2.8. Conclusão

Este capítulo da monografia foi de importância fundamental na introdução de conceitos básicos e no entendimento de mecanismos que são utilizados normalmente no tratamento da supercondutividade aplicada. As rotas de produção de supercondutores de  $\text{Nb}_3\text{Sn}$  descritas neste capítulo possibilita, no próximo capítulo, a apresentação das amostras analisadas bem como de seus métodos de produção com muito mais eficiência e com completo domínio do leitor. Na seção 2.3 procurou-se apresentar essas rotas de produção fazendo-se uma análise crítica de cada uma e levantando-se as possibilidades de utilização industrial bem como da diminuição de custos.

A utilização desses materiais dirige-se, basicamente, para o enrolamento de magnetos para geração de altos campos magnéticos. Esses sistemas necessitam de condutores com altas densidades de correntes críticas, e altas correntes críticas, além da necessidade de sua estabilização eletromagnética e criogênica. A otimização destas correntes críticas leva, invariavelmente, à necessidade do entendimento dos mecanismos de aprisionamento de fluxo nos materiais supercondutores. Foram apresentados os conceitos microscópicos do aprisionamento de fluxo, ou seja, as possíveis relações entre este e as microestruturas de defeitos da fase supercondutora em análise.

Na utilização prática dos supercondutores, bem como no entendimento microscópico do aprisionamento de fluxo nos mesmos, é de grande valia o conhecimento das regras de escalonamento que regem o comportamento da corrente crítica  $I_c$  (ou sua densidade  $j_c$ ) e da força  $F_p$  do supercondutor. Deve-se notar que, geralmente, pode-se expressar as curvas de  $I_c$  (ou  $j_c$ ) e de  $F_p$  na forma da equação 2.1 ou 2.3, não importando o mecanismo de aprisionamento, o material analisado ou a estruturas de defeitos existente. Na verdade, os expoentes  $p$  e  $q$  das equações podem ajudar a determinar o mecanismo agindo no material. Estes mecanismos foram apresentados em detalhe na seção 2.7 mostrando, inclusive, as explicações físicas que provam a inviabilidade ou que motivam a aplicação dos modelos a dados experimentalmente obtidos.

## CAPÍTULO 3 - CARACTERIZAÇÃO EXPERIMENTAL DE PROPRIEDADES DE TRANSPORTE

O objetivo principal deste capítulo é a apresentação da caracterização das propriedades de transportes dos materiais supercondutores analisados no presente trabalho. A caracterização microscópica e a comparação e análise desses dados com aqueles de transporte serão apresentadas nos capítulos seguintes.

As medidas experimentais serão apresentadas em detalhes mostrando-se desde o procedimento de preparação dos sistemas de medidas até a análise dos dados experimentais obtidos. Antes desta apresentação, porém, serão colocadas duas seções de extrema importância para o entendimento do trabalho: a 1ª será a apresentação das amostras utilizadas, sendo que os materiais analisados foram fios supercondutores de Nb<sub>3</sub>Sn comerciais e produzidos em laboratório; a 2ª seção apresentará a metodologia utilizada para a interpretação dos dados experimentais das propriedades de transporte que será usada para a determinação de parâmetros supercondutores das amostras analisadas.

### 3.1. Descrição dos Materiais Analisados

Neste trabalho, serão analisados condutores comerciais produzidos pelos métodos de estanho interno, tubo de Nb, bronze e *jelly-roll* modificado. Os condutores obtidos em laboratório permitem alcançar altíssimas densidades de corrente crítica  $j_c$ , o que é de grande interesse na análise de aprisionamento de fluxo. Para a produção dos condutores em laboratório foi utilizado o método da difusão sólido-líquido, descrito no capítulo 2.

A obtenção dos condutores comerciais foi possível através de cooperação com os fabricantes: IGC, Supercon e TWCA, nos EUA e com a Vacuumschmelze GMBH, na Alemanha. Esses são os fabricantes mais importantes de supercondutores para grandes aplicações. Além disso, foram mantidos contatos com laboratórios de pesquisa, como o Brookhaven National Laboratory (M. Suenaga) e University of Wisconsin (Peter Lee e David Larbalestier), o que possibilitou a troca intensiva de informações.

O trabalho experimental de caracterização supercondutora em altos campos magnéticos foi desenvolvido no FBNML-MIT. Algumas medidas finais de confirmação de  $T_c$  e RRR foram realizadas nas instalações do DEMAR-FAENQUIL, em Lorena, SP.

#### 3.1.1. Fios supercondutores comerciais produzidos pelo método do estanho interno

Esses condutores foram produzidos pela IGC usando filamentos de Nb-7,5%pTa (Gregory *et al.*, 1992). Esta dopagem aumenta a densidade de corrente crítica em altos campos pelo aumento de  $B_{c2}$  e da resistividade normal. Foram analisados dois tipos de condutores: com 7 sub-elementos e com 19 sub-elementos, cada sub-elemento contendo 258 filamentos de NbTa, com número total de filamentos de 1806 e 4902, respectivamente. A forma de produção é a mesma para os dois condutores sendo que as diferenças residem no número total de filamentos de NbTa a serem reagidos, no tamanho



final destes filamentos e, conseqüentemente, na fração volumétrica de filamentos dentro do condutor. Estes condutores foram produzidos através de embutimentos sucessivos com filamentos colocados em matriz de bronze e com núcleo de estanho interno. Eles foram obtidos como doação do material testado para os projetos US-DPC descrito por Steeves *et al.*, 1991, ITER-NET descrito por Summers *et al.*, 1990, e Tokamak Physics Experiment (TPX). A Tabela III.1 mostra alguns dados físicos e de constituição destes condutores.

A figura 3.1 mostra o condutor de  $(\text{Nb,Ta})_3\text{Sn}$  de 19 sub-elementos produzido pela IGC, antes do tratamento térmico de formação da fase supercondutora. A figura 3.2 mostra o condutor produzido com 7 sub-elementos. A fabricação deste tipo de condutor segue basicamente o esquema:

- 1) Produção da liga de Nb-7,5% peso Ta de alta homogeneidade;
- 2) Deformação mecânica da liga para o embutimento em 258 furos feitos em matriz de Bronze utilizando um núcleo comum de Sn interno;
- 3) Deformação deste compósito (ou sub-elemento) por extrusão na primeira etapa, tomando-se o cuidado de diminuir ao máximo a taxa de deformação e o aumento de temperatura do *billet*, evitando-se a fusão do Sn e a formação de fases frágeis com o Nb;
- 4) Embutimento de 19 ou 7 sub-elementos em tubo de Cu OFHC estabilizador. A separação entre os sub-elementos e o Cu é feito através do enrolamento do conjunto interno de bronze+NbTa+Sn com folhas de Ta. Esse Ta funcionará como barreira de difusão do Sn no Cu durante o tratamento térmico, mantendo o Cu com baixa resistividade elétrica e alta condutividade térmica;
- 5) Deformação do compósito até os diâmetros finais desejados utilizando-se extrusão, com os mesmos cuidados da etapa 3, e posteriormente trefilação.

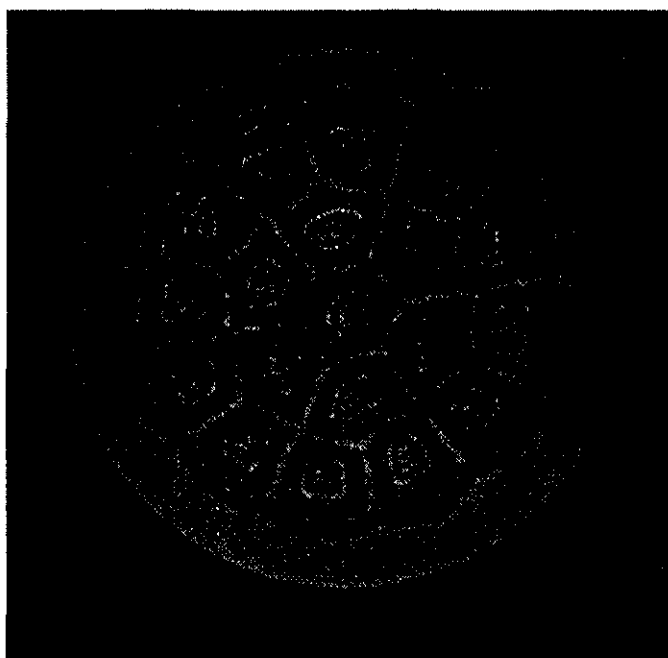


Fig. 3.1. Fio supercondutor de  $(\text{Nb,Ta})_3\text{Sn}$  com 0,73 mm de diâmetro contendo 19 sub-elementos e 4902 filamentos. Esse condutor foi produzido pela IGC. Magnificação: 100 vezes.

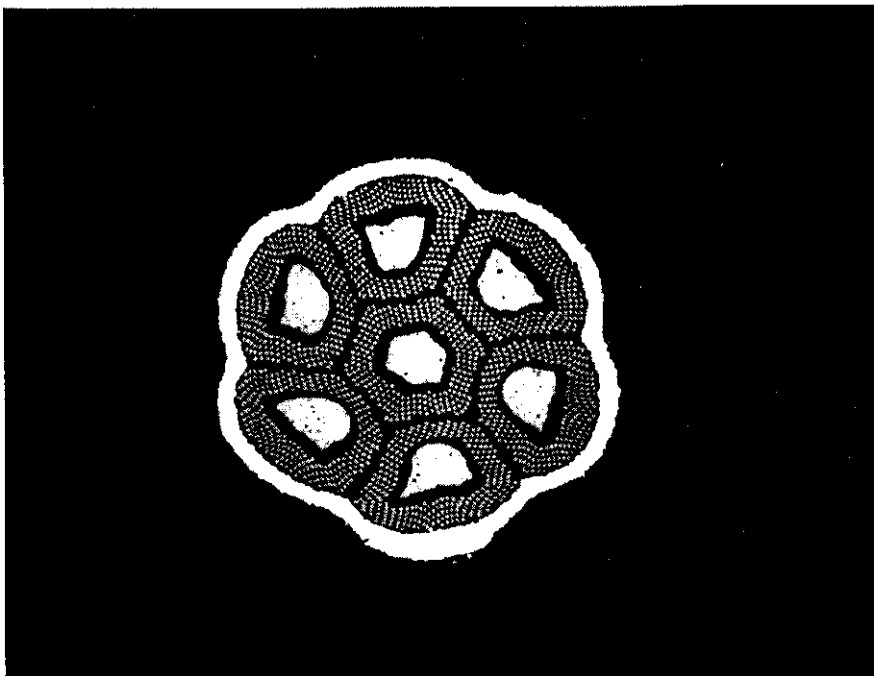


Fig. 3.2. Fio supercondutor de  $(\text{Nb,Ta})_3\text{Sn}$  com 0,73 mm de diâmetro contendo 7 sub-elementos e 1806 filamentos. Esse condutor foi produzido pela IGC. Foto obtida em MEV com magnificação de 100 vezes.

Foram testados vários procedimentos de tratamentos térmicos tanto pelo fabricante quanto neste projeto de tese. Devido às distâncias existentes entre os filamentos de NbTa e a fonte principal de Sn no centro de cada sub-elemento, deve-se seguir algumas recomendações:

1) O ideal seria a difusão do Sn homogeneamente, até atingir-se as camadas mais externas de NbTa no sub-elemento, em temperaturas relativamente baixas evitando-se a reação do Sn com o NbTa. Essa difusão é sempre realizada tentando-se obter as fases estáveis do diagrama de fase do sistema Cu-Sn. Como a difusão do Sn no bronze ou no Cu é cerca de  $10^4$  vezes mais rápida do que no Nb, ou nas fases sólidas de NbSn, para as mesmas temperaturas (Neijmeijer, 1988), pode-se obter grandes taxas de difusão do Sn no condutor antes de iniciar-se qualquer reação. A temperatura deve ser mantida baixa sendo 200 °C para o 1º estágio e 375 °C para o 2º estágio. Estas temperaturas são relacionadas com a estabilidade das fases no diagrama de fase de CuSn, figura 3.3, onde a 200 °C o Sn está na fase sólida e a 375 °C está na fase líquida;

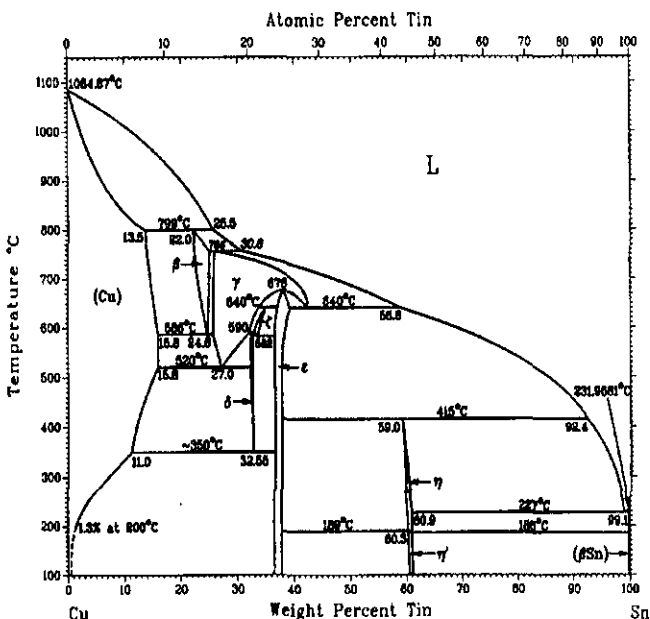
2) Deve-se tentar fazer uma pré-difusão do Sn para dentro dos filamentos procurando-se obter uma concentração homogênea de Sn até o centro desses filamentos e evitando-se ao máximo a reação com o NbTa. Isso facilitará a máxima formação volumétrica da fase supercondutora com o menor tamanho de grão possível, maximizando a densidade de corrente crítica. O cuidado em não formar fases durante a pré-difusão é explicada pelo fato de que a difusividade do Sn no NbTa puro é algumas ordens de grandeza maior que nas fases possíveis de formação no sistema NbSn, ou seja NbSn<sub>2</sub>, Nb<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> ou Nb<sub>3</sub>Sn,

The figure is a phase diagram for the Cu-Sn system. The y-axis represents Temperature in °C, ranging from 100 to 1100. The x-axis represents Weight Percent Tin, ranging from 0 to 100. The diagram shows the following phases and reaction lines:

- Liquid (L):** The region above the liquidus lines.
- (Cu):** The solid solution region for copper.
- δ:** A solid solution phase of tin in copper.
- ε:** An intermetallic phase, Cu<sub>3</sub>Sn.
- γ:** An intermetallic phase, Cu<sub>11</sub>Sn<sub>4</sub>.
- γ':** An intermetallic phase, Cu<sub>31</sub>Sn<sub>8</sub>.
- βSn:** A solid solution phase of copper in tin.

Key temperature points and compositions are marked:

- 1083°C: Melting point of pure copper (0% Sn).
- 797°C: Peritectic reaction at 15.5% Sn.
- 640°C: Eutectic reaction at 21% Sn.
- 431°C: Peritectic reaction at 43.1% Sn.
- 43.8°C: Eutectic reaction at 43.8% Sn.
- 189°C: Eutectic reaction at 44.8% Sn.
- 227°C: Peritectic reaction at 46.5% Sn.
- 108°C: Eutectic reaction at 48.3% Sn.
- 231.9°C: Melting point of pure tin (100% Sn).



3) A última etapa é a reação para formação do  $\text{Nb}_3\text{Sn}$ . Esta é realizada a temperatura ao redor de  $700^\circ\text{C}$ . A fase  $\text{Nb}_3\text{Sn}$  é formada pela reação de Nb com Sn somente a altas temperaturas (Charlesworth *et al.*, 1970). O abaixamento da temperatura de reação para valores tão baixos quanto  $700^\circ\text{C}$  deve-se à inclusão de Cu no sistema, que agora deve ser tratado como um ternário (Smathers *et al.*, 1982). O tempo de tratamento térmico deve ser longo o suficiente para o sistema passar por todas as fases de transformação de Nb até  $\text{Nb}_3\text{Sn}$ , ou de NbTa até  $(\text{Nb,Ta})_3\text{Sn}$ . O tempo necessário para a transformação depende da temperatura de tratamento e dos tamanhos iniciais dos filamentos.

Fio IGC-19 sub-elementos: 200 °C/100h + 375 °C/24h + 580 °C/48h + 700 °C/96h  
em fluxo de gás hélio;

40

Tabela III.1. Características físicas dos materiais supercondutores analisados.

Material analisado	Método de fabricação	diâmetro do condutor (mm)	Área isenta de Cu, ou não-Cu area (%volume)	número de filamentos; liga utilizada no filamento	Área total da região de filamentos (%volume)	Razão local de Cu/filamento	Diâmetro do filamento (μm)	Barreira de difusão de estanho; %volume	tratamento térmico utilizado
IGC 19 sub-elementos	estanho interno	0,73	40	4902; Nb-7,5%pTa	8,4	1,0	2,6	Ta; 3,0	A
IGC 7 sub-elementos	estanho interno	0,73	40	1806; Nb-7,5%pTa	10,4	1,0	4,8	Ta; 2,2	B
TWCA CRe1078	<i>jelly-roll</i> modificado	0,78	46,8	--; Nb-1%pTi	10,72	1,69	≈3,0	V; 5,8	C
TWCA CRe1078 III c/ cromo	<i>jelly-roll</i> modificado	0,78	46,6	--; Nb-1%pTi	10,67	1,69	≈2,9	V; 5,7	C ou D, resultando mesmos Ic
TWCA advanced	<i>jelly-roll</i> modificado	0,78	45,4	--; Nb-1%pTi	13,71	1,87	≈3,4	V; 6,0	C
Vacuumschmelze Vacryflux HNST 10000 Ta I	bronze	1,0	78 (bronze+ filamentos)	10080; Nb-7%pTa	≈20,3	--	≈4,5	Ta; 3,0	E
Produzido em laboratório (Rodrigues, 1989a)	difusão sólido-líquido	1,0	38,6	42; Nb puro	38,6	--	27 (núcleo de SnCu)	Nb; --	F

Tratamentos térmicos:

- A: 200°C/100h + 375°C/24h + 580°C/48h + 700°C/96h em vácuo  
 B: 200°C/100h + 375°C/24h + 580°C/100h + 700°C/170h em vácuo  
 C: 220°C/175h + 340°C/96h + 650°C/200h em fluxo de gás hélio  
 D: 220°C/100h + 340°C/18h + 650°C/200h em vácuo  
 E: 570°C/144h + 700°C/144h em fluxo de hélio  
 F: 640°C a 720°C durante 30 a 150 horas em vácuo

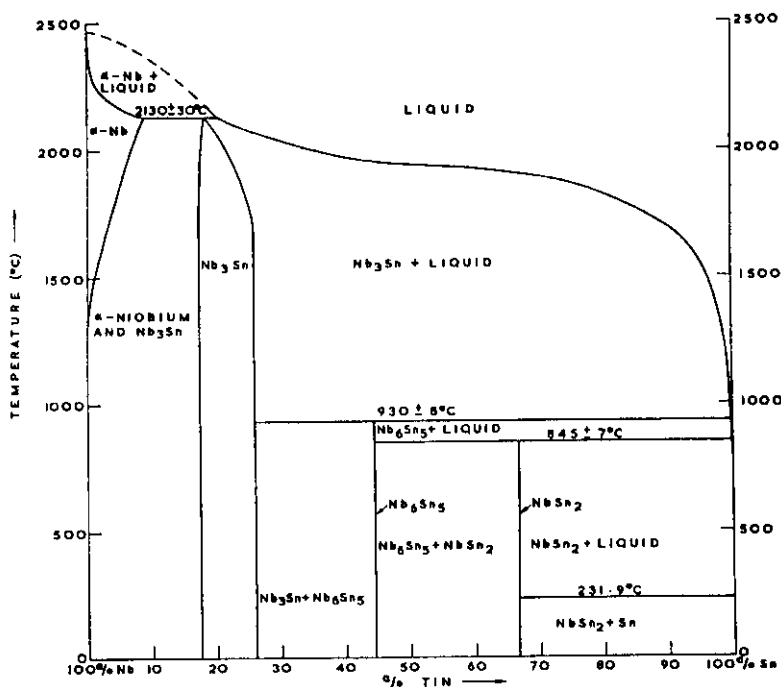


Fig. 3.4. Diagrama de fases binário para o sistema NbSn (Charlesworth *et al.*, 1970).

Os condutores com 7 sub-elementos foram desenvolvidos como teste para os Projetos para Fusão Nuclear citados acima, mas não mais fazem parte da linha comum de produção da IGC. Os condutores de 19 sub-elementos são a base de produção de supercondutores de  $(\text{Nb,Ta})_3\text{Sn}$  na IGC. Uma das modificações (Gregory *et al.*, 1995) possibilita a inclusão de espaçadores ativos internos no material que está sendo produzido que tanto corrigirão as deformações espúrias dos filamentos causadas por espaços vazios após o embutimento quanto adicionarão mais filamentos supercondutores ao conjunto. Esses espaçadores ativos são basicamente matrizes de Cu OFHC que contém, em seu interior, um certo número de filamentos de NbTa que serão reagidos juntamente com os filamentos dos sub-elementos. Esses condutores têm 33% volume de Cu estabilizador e 5% volume de barreira de Ta, além dos esquemas de tratamentos térmicos serem modificados. Esse tipo de condutor está sendo testado como um dos candidatos para o projeto ITER-NET de fusão nuclear.

### 3.1.2. Fios comerciais produzidos pelo método *jelly-roll* modificado (MJR)

Esses condutores foram produzidos pela TWCA utilizando filamentos de Nb-1,0% pesoTi (Smathers *et al.*, 1988 e Takayasu *et al.*, 1991). Essa é uma das concentrações de dopante que também aumenta a densidade de corrente crítica em altos campos. Foram analisados três tipos de condutores: o fio CRe1078, onde o número 1078 significa o lote de fabricação, o fio CRe1078 III, que recebeu uma camada superficial de cromo, e o fio CRe1213 advanced, que é uma modificação do processo de produção procurando-se aumentar a corrente crítica através do aumento do volume de fase supercondutora reagida. A forma de produção é a mesma para todos os condutores, sendo